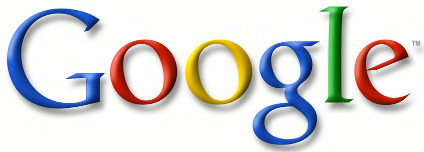
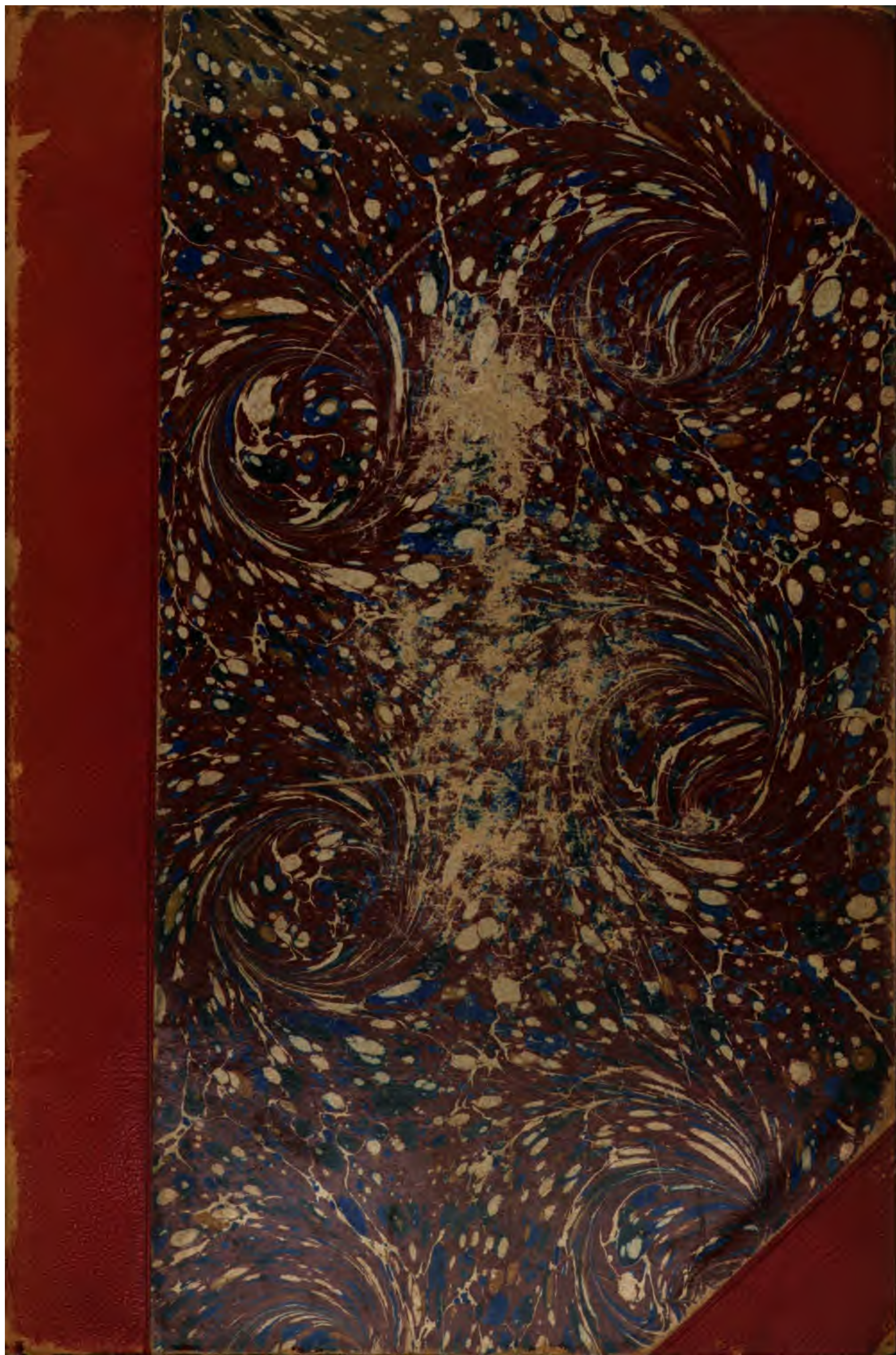





HARVARDIANAE
ACADEMIAE
SIGILLVM
IN NOV ANG
CHRISTO
ET
ECCLESIAE
VE
RI
TAS

HANDBUCH DER PHYSIK

ZWEITE AUFLAGE

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. A. WINKELMANN

I. BAND. 2. HÄLFTE



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1908

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis
der Hauptabschnitte von Band I. Zweite Hälfte.

Hydrostatik.

Von F. AUERBACH.

Übersicht. Die Lehre von den Flüssigkeiten heißt Hydromechanik; im weiteren Sinne umfaßt sie alle Flüssigkeiten, die tropfbaren, wie die gasförmigen, im engeren Sinne nur die tropfbaren, und es wird ihr alsdann die Aeromechanik als Lehre von den Gasen gegenübergestellt. Die tropfbaren Flüssigkeiten haben eine sehr geringe Kompressibilität, und für viele Untersuchungen wird die Abstraktion gemacht, sie seien überhaupt inkompressibel, ihre Dichte also unveränderlich. Ferner haben die meisten Flüssigkeiten eine nur geringe Zähigkeit oder innere Reibung, und wiederum wird zunächst zweckmäßig angenommen, die Reibung sei überhaupt null, in welchem Falle man von idealen Flüssigkeiten redet. Diese so begrenzte Hydromechanik zerfällt nun naturgemäß in zwei Abschnitte: die Hydrostatik oder die Lehre vom Gleichgewicht, und die Hydrodynamik oder die Lehre von der Bewegung der Flüssigkeiten. Die Hydrostatik ihrerseits, der der vorliegende Artikel gewidmet ist, soll hier in vier Kapitel zerlegt werden: die engere Hydrostatik, das Schwimmen fester Körper in oder auf Flüssigkeiten, die Lehre vom Gleichgewicht rotierender Flüssigkeitsmassen und die Lehre von der Kompressibilität der Flüssigkeiten. Ausgeschlossen und besonderen Artikeln vorbehalten bleiben die Erscheinungen der inneren Reibung, der Kapillarität und der Diffusion nebst Absorption. Schließlich ist zu bemerken, daß in der gewöhnlichen Hydromechanik die Vorstellung von der Kontinuität der Materie zugrunde gelegt wird. Die molekulare oder kinetische Theorie der Flüssigkeiten, namentlich der Lösungen, schließt sich so eng an die kinetische Gastheorie an, daß sie von dieser nicht getrennt werden darf; sie gehört in die Thermodynamik bezw. in die physikalische Chemie.

1. Gleichgewicht ruhender Flüssigkeiten.

Mathematische Theorie des Gleichgewichts der Flüssigkeiten. Diese Theorie geht aus von den Gleichungen der allgemeinen Mechanik, indem sie in diese zunächst die Verallgemeinerung einführt, daß der Körper nicht nur als Ganzes, sondern daß auch seine Teile gegeneinander den Ort ändern können, und indem sie dann die Spezialisierung einführt, daß jene relativen Teilbewegungen in der für die tropfbaren Flüssigkeiten charakteristischen Weise erfolgen. Das erstere geschieht, indem zu den äußeren, auf die Massenteile der Flüssigkeit wirkenden Kräfte die auf deren Oberfläche, aber auch auf jedes Flächenteilchen im Innern wirkenden Druckkräfte hinzugefügt werden, das letztere geschieht dadurch, daß alle diese Druckkräfte auf einen einzigen von Ort zu Ort variierenden, aber an jedem Ort für alle Richtungen gleichen und senkrechten Druck reduziert werden.

Es seien $x y z$ die rechtwinkligen Koordinaten eines Punktes und folglich, wenn t die Zeit ist, d^2x/dt^2, d^2y/dt^2, d^2z/dt^2 die Komponenten seiner Beschleunigung; ferner seien $X Y Z$ die Komponenten der äußeren, auf die Masseneinheit der Flüssigkeit wirkenden Kraft und folglich, wenn ϱ die Dichte und $d\tau$ ein Volumenelement der Flüssigkeit ist, $\varrho X d\tau$, $\varrho Y d\tau$, $\varrho Z d\tau$ die Komponenten der auf das Massenelement wirkenden äußeren Kraft; endlich seien $X_n Y_n Z_n$ die Komponenten der auf ein Oberflächenelement ds, dessen Normale nach innen die Richtung n hat, wirkenden Druckkraft. Das D'ALEMBERTsche Prinzip (s. Art. „Dynamik", p. 324) ist dann in den Gleichungen:

$$(1)\quad \begin{cases} \int \varrho \frac{d^2x}{dt^2} d\tau = \int \varrho X d\tau + \int X_n ds \quad , \quad \int \varrho \frac{d^2y}{dt^2} d\tau = \int \varrho Y d\tau + \int Y_n ds \quad , \\ \int \varrho \frac{d^2z}{dt^2} d\tau = \int \varrho Z d\tau + \int Z_n ds \quad , \end{cases}$$

die schon in der Elastizitätslehre (p. 519) aufgestellt wurden, ausgesprochen. Die Größen $X_n Y_n Z_n$ sind zwar Komponenten, trotzdem aber wegen des Index n noch von einer veränderlichen Richtung abhängig, und dasselbe gilt von den Flächenelementen ds, deren jedem eine andere Richtung zukommt; man muß also diese Größen durch reine Zahlengrößen ersetzen, ehe man mit den Gleichungen (1) weiter operieren kann. Dies erreicht man auf folgende Weise. An dem Orte $x y z$ denke man sich drei Flächenelemente, deren Normalen die drei Koordinatenachsen sind; in Konsequenz der bisherigen Bezeichnungen sind die Komponenten der auf dieselben wirkenden Drucke mit $X_x Y_x Z_x$ für das erste, mit $X_y Y_y Z_y$ für das zweite, und mit $X_z Y_z Z_z$ für das dritte Flächenelement zu bezeichnen. Es lassen sich dann, wie eine einfache Betrachtung lehrt, die auf das beliebige Flächenelement mit der Normalenrichtung n wirkenden Druckkomponenten durch die eben eingeführten ausdrücken, und zwar, wenn $(n x)$ der Winkel zwischen der Normale und der X-Achse u. s. w. ist, durch die Gleichungen

$$(2)\quad \begin{cases} X_n = X_x \cos(n x) + X_y \cos(n y) + X_z \cos(n z) \quad , \\ Y_n = Y_x \cos(n x) + Y_y \cos(n y) + Y_z \cos(n z) \quad , \\ Z_n = Z_x \cos(n x) + Z_y \cos(n y) + Z_z \cos(n z) \quad . \end{cases}$$

Diese Gleichungen dienen nicht nur zur Fortschaffung der Größen $X_n Y_n Z_n$, sondern, vermöge der bekannten, für irgend eine Funktion $F(x, y, z)$ bestehenden Relation

$$\int F(x,y,z) \cos(n x) ds = -\int \frac{\partial F(x,y,z)}{\partial x} d\tau \quad ,$$

welche man auf jede der neun Größen X_x u. s. w. anwenden kann, auch zur Fortschaffung der Oberflächenintegrale in den Gleichungen (1). Dieselben verwandeln sich dann in Gleichungen zwischen lauter Raumintegralen, die für die ganze Flüssigkeit, aber auch für irgend einen Teil derselben, also auch für das Raumelement $d\tau$ Geltung haben; man kann folglich die Integrale weglassen und erhält die mit den Gleichungen (61) auf p. 520 im wesentichen identischen Gleichungen

$$(3)\quad \begin{cases} \varrho \frac{d^2x}{dt^2} = \varrho X - \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}\right) \quad , \\ \varrho \frac{d^2y}{dt^2} = \varrho Y - \left(\frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z}\right) \quad , \\ \varrho \frac{d^2z}{dt^2} = \varrho Z - \left(\frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\right) \quad . \end{cases}$$

Hiermit ist die Verallgemeinerung der allgemeinen Bewegungsgleichungen starrer Körper auf beliebige Körper durchgeführt. Nun gehen wir an die Spezialisierung, und zwar einmal für Flüssigkeiten, sodann für den Zustand des Gleichgewichts. Bei idealen Flüssigkeiten (s. p. 499) ist der Druck überall normal auf der gedrückten Fläche; ein Flächenelement, dessen Normale die Richtung der X-Achse hat, erfährt also einen Druck, dessen Richtung ebenfalls die der X-Achse ist, d. h. seine beiden anderen Komponenten Y_x und Z_x sind null. Ebenso ist offenbar $X_y = 0$, $Z_y = 0$ und $X_z = 0$, $Y_z = 0$. Ferner ist bei idealen Flüssigkeiten der Druck in allen Richtungen der gleiche; es ist also $X_x = Y_y = Z_z = p$, wenn p der Druck ist. Endlich sind im Zustand des Gleichgewichts die Komponenten der Beschleunigung gleich null. Somit werden die Gleichungen des Gleichgewichts einer idealen Flüssigkeit folgende:

$$X = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}\;, \qquad Y = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial y}\;, \qquad Z = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z}\;. \tag{4}$$

Diese Gleichungen zeichnen sich, zumal da ϱ bei tropfbaren Flüssigkeiten so gut wie konstant ist, durch große Einfachheit aus. Auch in Worten kann man sie sehr einfach aussprechen, wenn man sich rechts den Faktor $1/\varrho$ unter die Differentialquotienten gebracht denkt und sich daran erinnert, daß man, wenn man die drei Kraftkomponenten aus einer und derselben Größe durch Differentiation nach x, y, z ableiten kann, diese Größe das Potential nennt. Man kann dann sagen: Gleichgewicht von Flüssigkeiten kann nur bestehen, wenn die Kräfte ein Potential U haben, und es besteht dann zwischen ihm, dem Druck und der Dichte die Beziehung $U = p/\varrho$ oder, da eine Konstante p_0 beliebig hinzugefügt werden kann:

$$p = \varrho U + p_0 \;. \tag{5}$$

Zu den für die ganze Masse der Flüssigkeit geltenden Gleichungen (4) und (5) treten nun noch die Grenzbedingungen, welche an der Oberfläche der Flüssigkeit bezw. in den Flächen, in denen sie an Flüssigkeiten oder Gase grenzt, erfüllt sein müssen. Sie beschränken sich hier auf die eine, daß der Druck stetig sein, also zu beiden Seiten eines Punktes der Grenze denselben Wert haben muß. Das ist nur möglich, wenn sich der Druck auch längs der Grenzfläche nicht ändert; denn sonst gelangte man, von einem die Bedingung erfüllenden Punkte ausgehend, vermöge der Gleichungen $dp_1 = \varrho_1\, dU$ und $dp_2 = \varrho_2\, dU$ schon für einen benachbarten Punkt der Grenzfläche zu beiderseits verschiedenen Drucken; es muß also $dp_1 = dp_2 = 0$, also $p = \text{const}$ und folglich nach Gleichung (5) auch $U = \text{const}$ sein, woraus weiter folgt, daß die Kraft überall auf der Grenze senkrecht steht. Die Flächen gleichen Druckes und gleichen Potentials heißen Niveauflächen; zu denselben gehört hiernach die Oberfläche, genauer gesagt die freie Oberfläche (im Gegensatz zu der Fläche, in der die Flüssigkeit an feste Körper grenzt, und in der für das Gleichgewicht eine besondere Bedingung zu erfüllen ist).

Hydrostatischer Druck. Der Ausgangspunkt der Hydrostatik ist die Tatsache, daß in idealen Flüssigkeiten alle Vorgänge auf eine einzige Größe, die man schlechthin den Druck nennen kann, zurückzuführen sind, und daß dieser Druck sich nach allen Richtungen gleichmäßig und senkrecht zu den Flächen, auf die er wirkt, fortpflanzt. Von den zahlreichen Beobachtungen und Experimenten, welche diese Tatsache darlegen, genüge es hier, eine anzuführen. Versieht man eine Spritze mit zahlreichen, nach den verschiedensten Richtungen hin verteilten Öffnungen und läßt das Wasser durch alle gleichzeitig austreten, so sieht man erstens, daß jeder Strahl zunächst senkrecht gegen seine Öffnung austritt (erst später nimmt er infolge der Wirkung der Schwere eine andere Richtung ein) und zweitens, daß alle Strahlen mit der gleichen Geschwindigkeit austreten.

In allgemeinerer Weise kann man die Gleichheit des Druckes folgendermaßen einsehen. Ein endlicher Teil der Flüssigkeit, z. B. ein Würfel oder ein Tetraeder, steht unter der gleichzeitigen Wirkung äußerer Massenkräfte und innerer Drucke auf seine sechs bezw. vier Oberflächen; die Massenkräfte sind mit der dritten, die Druckkräfte mit den zweiten Potenzen der Leardimension proportional. Läßt man nun diese, also den Körperteil, immer kleiner werden, so werden die Massenkräfte in höherem Maße kleiner, als die Flächenkräfte, bei unendlicher Kleinheit sind also jene gegen diese zu vernachlässigen. Es müssen also die Druckkräfte unter sich im Gleichgewicht sein, und das ist nur möglich, wenn der Mittelpunkt des kleinen Würfels oder Tetraeders von allen Seiten die gleiche Druckwirkung erfährt. Das gilt aber, da man den Würfel oder das Tetraeder beliebig gerichtet wählen kann, für alle Richtungen im Raume.

Die Gleichheit des Druckes bezieht sich natürlich auf gleich große Flächen, und hieraus folgt ohne weiteres, daß für verschieden große Flächen der Druck proportional der Größe dieser Flächen ist. Dies gilt sowohl von dem von außen her auf die Flüssigkeit ausgeübten, als auch von dem in ihrem Innern fortgepflanzten Drucke. Wird ersterer etwa durch einen Stempel ausgeübt, welcher mit einer Kraft von p Kilo in die Flüssigkeit hineingedrückt wird, oder wird der Stempel, der an sich die Flüssigkeit nur eben berührt, ohne sie zu drücken, mit Gewichtsstücken im Betrage von p Kilo belastet, so ist, unter f die Stempelfläche verstanden, der Druck auf die Fläche f gleich p, derjenige auf die Flächeneinheit gleich p/f, und der auf irgend eine Fläche F wirkende $p \cdot F/f$. Gewöhnlich hat man Angaben über den Druck ohne nähere Bezeichnung der Druckfläche verschieden zu verstehen, je nachdem es sich um den äußeren Druck oder um den inneren Druck handelt; im ersteren Falle ist der Druck auf die gesamte Druckfläche gemeint, im letzteren Falle der Druck auf die Flächeneinheit. Zur Vermeidung von Unklarheiten ist es gut, immer dann, wenn Zweifel obwalten können, die auf die ganze Fläche stattfindende Wirkung P Druckkraft, die für die Flächeneinheit p aber Druck (oder jene Gesamtdruck, diese Einheitsdruck) zu nennen; dimensional ist offenbar

$$(6) \qquad [P] = l t^{-2} m \quad , \qquad [p] = l^{-1} t^{-2} m \quad .$$

Ein Punkt im Innern einer Flüssigkeit erfährt, auch wenn ein künstlicher Druck auf die letztere von außen nicht ausgeübt wird, doch einen natürlichen Druck infolge des Gewichts der über ihm lastenden Flüssigkeitssäule. Für den gesamten Querschnitt eines zylindrischen Gefäßes z. B. ist diese Druckkraft

$$(7) \qquad P = f h s \quad ,$$

wo f die Fläche des Querschnittes, h die Höhe der über ihm befindlichen Flüssigkeitssäule und s deren spezifisches Gewicht ist; der Druck auf die Flächeneinheit wird also

$$(7a) \qquad p = h s \quad .$$

Man nennt h, also den durch das spezifische Gewicht dividierten Druck, häufig die Druckhöhe.

Wirkt auf die Oberfläche außerdem noch ein künstlicher Druck, welcher für die Flächeneinheit p_0 beträgt, so wird, in Übereinstimmung mit (5) (das Potential U der Schwere ist einfach die Druckhöhe):

$$(8) \qquad p = p_0 + h s \quad .$$

Am Boden eines Teiches z. B. wirkt der Atmosphärendruck und der Schweredruck der Flüssigkeit; ersterer beträgt 1,033 kg/qcm, letzterer z. B. bei 5 m Tiefe 0,5 kg/qcm, der Druck p auf dem Grunde beträgt also 1,533 kg/qcm.

Diese Formel gilt auch für ein nichtzylindrisches Gefäß, wenn unter h allgemein die Tiefe der betrachteten Einheitsfläche unter der Oberfläche verstanden wird. Für eine beliebige Fläche F wird dann, wenn ein künstlicher Druck nicht ausgeübt wird,

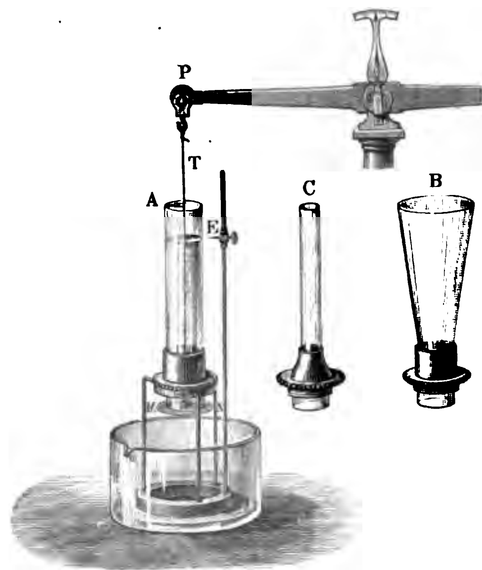
$$P = Fhs \quad .$$

Füllt man also Gefäße von der verschiedensten Form (gerader oder schiefer Zylinder, nach oben sich verjüngend oder erweiternd, kugelförmig, Schlangen- oder Spiralrohr u. s. w.), aber der gleichen Bodenfläche bis zu gleicher Höhe mit derselben Flüssigkeit, so ist der Bodendruck in allen der nämliche (Figur 303).



Figur 303.

Man ersieht hieraus, daß es für den Bodendruck auf die Menge der drückenden Flüssigkeit nicht ankommt. Dieser Satz ist schon von PASCAL[1] als das hydrostatische Paradoxon ausgesprochen worden. Ist z. B. die Bodenfläche $F = 100$ qcm, $h = 20$ cm und die Flüssigkeit Wasser, also $s = 1$ g, so wird $P = 2000$ g $= 2$ kg. Man kann übrigens auch sagen: Der Druck, den der Boden eines mit Flüssigkeit gefüllten Gefäßes auszuhalten hat, ist, unabhängig von der Gestalt des Gefäßes, gleich dem Gewicht einer vertikal zylindrischen Flüssigkeitssäule, deren Basis gleich der Bodenfläche und deren Höhe gleich der Tiefe des Bodens unter dem Flüssigkeitsspiegel ist.



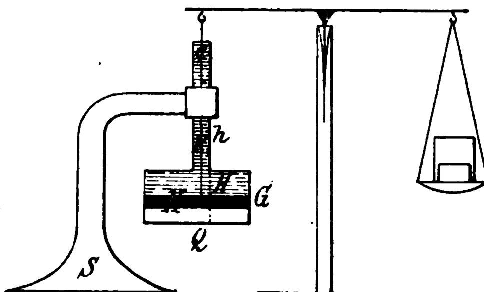
Figur 304.

Zur experimentellen Prüfung dieses Satzes sind zuerst von PASCAL, später von MASSON u. A. Apparate konstruiert worden, welche sämtlich den Zweck verfolgen, den Bodendruck durch Gewichte zu äquilibrieren. Bei dem MASSONschen Apparat (Fig. 304) z. B. besteht der Boden aus einer Glasplatte MN, welche, mit einem durch das Gefäß geführten Faden T an dem Ende des einen Wagenbalkens P einer Wage aufgehängt, das Gefäß gerade verschließt. Wendet man nun verschieden geformte Gefäße A, B, C, deren Bodenfläche aber dieselbe ist, der Reihe nach an, so findet man, daß man auf die andere Wagschale in allen Fällen das gleiche Gewicht auflegen muß, um die Platte MN eben noch am Herabsinken zu verhindern. Bei einem anderen Apparat dieser Art wird die Bodenplatte auf das Ende des einen Wagebalkens aufgesetzt und dann die Gefäße auf sie gestellt.

Den hiernach bestehenden charakteristischen Unterschied zwischen festen und flüssigen Körpern kann man sich durch das folgende interessante Experiment

[1] PASCAL, Traité de l'équilibre des liqueurs etc. (Oeuvres T. III). Paris 1662.

in sehr deutlicher Weise veranschaulichen. Das weite, aber in einen engen Zylinder auslaufende Gefäß G (Figur 305) stelle man mittels eines Stativs S fest auf und schließe es unten durch den beweglichen Kolben K, der durch den Faden F an einer Wage aufgehängt ist. Füllt man nun das Gefäß mit Wasser, so muß man zur Herstellung des Gleichgewichts auf die andere Wagschale sehr beträchtliche Gewichte legen; läßt man aber jetzt die Flüssigkeit gefrieren, so daß sie sich von den Wänden loslöst, so kann man den größten Teil jener Gewichte wieder hinwegnehmen. Und zwar ergeben sich die Gewichte, wenn Q und q die Querschnitte, H und h die Höhen des unteren und oberen Teiles des Gefäßes sind, im ersten Falle zu $Q(H + h)$, im letzteren nur zu $QH + qh$, dort also gleich dem Gewicht einer Wassersäule von der Höhe der wirklichen, aber überall gleichen Querschnitt Q, hier gleich dem wirklichen Gewicht des auf dem Kolben lastenden Eises.



Figur 305.

Es möge hier bemerkt werden, daß man in diesem und anderen, das Gleichgewicht der Flüssigkeiten betreffenden Fällen sich in sehr einfacher Weise ein Verständnis der Erscheinungen verschafft, wenn man das Prinzip der virtuellen Verrückungen (s. Artikel „Allgemeine Mechanik") zur Anwendung bringt.

Auf dem hydrostatischen Paradoxon beruht eine Reihe praktischer Apparate, bei denen Nutzen davon gezogen wird, daß in Flüssigkeiten ein Druck, der von einem kleinen Querschnitt ausgeht, auf einen größeren Querschnitt sich gewissermaßen in vergrößertem Maßstab überträgt. Hierher gehört z. B. die REALsche Extraktpresse zum Auslaugen pflanzlicher Stoffe unter starkem Flüssigkeitsdruck.

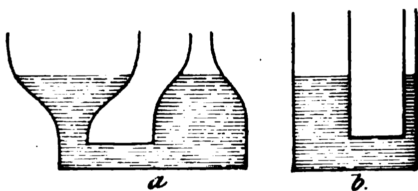
Oberflächengestalt. Eine Flüssigkeitsmasse ist entweder überall von festen Wänden eingeschlossen, oder sie grenzt teilweise oder ganz an andere Flüssigkeiten oder Gase, z. B. an Luft. Man nennt diese letzteren Grenzen freie Oberflächen, weil die Beweglichkeit der Grenzteilchen hier ungehindert ist. Soll also Gleichgewicht stattfinden, so müssen die verschiedenen wirksamen Kräfte sich gegenseitig aufheben. Als eine dieser Kräfte hat man den von innen her fortgepflanzten Druck zu betrachten; er steht auf der Oberfläche senkrecht. Es muß also auch die Resultante aller äußeren Kräfte auf der Oberfläche senkrecht stehen, sonst würde eine tangentiale Kraft übrig bleiben, und es müßte eine entsprechende Bewegung eintreten. Zwei dieser Kräfte, die Schwere und der Druck der unter gewöhnlichen Umständen auf der Flüssigkeit lastenden Luftsäule, wirken vertikal nach unten; sind sie die beiden einzigen wirkenden Kräfte, so muß also die Oberfläche eine horizontale Ebene sein. Zu demselben Resultat kann man auch gelangen, indem man von der anderen, von einer freien Oberfläche zu erfüllenden Bedingung, nämlich von der Gleichheit des Druckes in allen ihren Punkten (s. oben) ausgeht. Wäre diese Gleichheit nicht vorhanden, so würden ebenfalls seitliche Bewegungen die notwendige Folge sein. Soll nun $p =$ const sein, so muß nach Gleichung (8), wenn nur die Schwere (oder noch andere Vertikalkräfte) wirkt, für alle Punkte der Oberfläche $h =$ const sein, d. h. die Oberfläche ist eine horizontale Ebene. Flächen gleichen Druckes nannten wir Niveauflächen; eine dieser Niveauflächen ist die Oberfläche, die übrigen verlaufen im Innern der Flüssigkeit. Wirken nun Vertikalkräfte, so sind alle Niveauflächen horizontale Ebenen; in allen anderen Fällen haben sie eine verwickeltere Gestalt.

Das Gesagte gilt übrigens nur mit zwei Beschränkungen. Einerseits nur für genügend kleine Dimensionen; geht man zu großen über, so muß man an die Stelle

der Schwere die Gravitation setzen und erhält dann auf Grund der Potentialtheorie den Satz, daß die Oberfläche ruhender gravitierender Flüssigkeit eine Kugel ist bezw. ein Stück der Kugelfläche, wenn nur zum Teil freie Oberfläche vorhanden ist. Ein ruhender flüssiger Weltkörper würde also Kugelgestalt haben, annähernd kugelige Oberfläche hat das Weltmeer z. B. der Erde. Übrigens kann man die sphärische Gestalt der Flüssigkeiten auch künstlich nachahmen (s. w. u.). Andererseits ist auch bei mäßigen Dimensionen der Flüssigkeit die Oberfläche erfahrungsgemäß niemals in allen ihren Teilen, und zuweilen, nämlich bei sehr geringer Ausdehnung dieser Oberfläche, in keinem ihrer Teile eine horizontale Ebene. Beispiele bieten die Tropfen und die Flüssigkeitssäulen in engen Röhren. Man muß nach dem Obigen zum Verständnis dieser Erscheinung eine schief gerichtete Kraft annehmen, welche man Kohäsions- oder Adhäsionskraft oder allgemein Kapillarität nennt; die Erscheinungen der Kapillarität bilden eine besondere Klasse von Erscheinungen für sich (s. d.).

Die freie Oberfläche einer Flüssigkeit ist, falls letztere sich nicht im leeren Raume befindet, zugleich die Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Gase oder zwischen zwei Flüssigkeiten; auch eine solche Grenzfläche ist hiernach stets eine Niveaufläche, und zwar, wenn nur die Schwere wirkt, eine horizontale Ebene. Dabei sind noch zwei verschiedene Gleichgewichtszustände zu unterscheiden, nämlich der stabile, bei dem die schwere Flüssigkeit unterhalb der leichteren sich befindet, und der labile, bei dem die Anordnung die umgekehrte ist; in letzterem Falle genügt die leiseste Störung des Gleichgewichts, um die Anordnung umzukehren und das stabile Gleichgewicht herzustellen. Übrigens ist auch die stabile Anordnung an die Bedingung geknüpft, daß sich die aneinander grenzenden Flüssigkeiten nicht miteinander zu mischen vermögen; tun sie dies, so tritt erst nach vollständiger Mischung Gleichgewicht ein. Quecksilber, Wasser und Öl liefern ein Beispiel für die geschichtete Gleichgewichtsanordnung, Wasser und Alkohol für die Mischung.

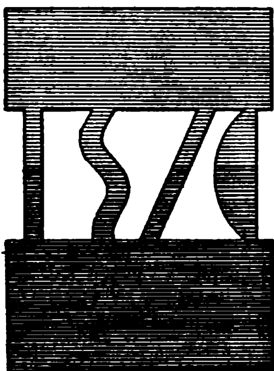
Kommunizierende Röhren. Jede Flüssigkeit hat, wenn nur Vertikalkräfte wirken, nach dem Obigen eine horizontale Ebene zur Oberfläche, welches auch die Gestalt des Gefäßes, in dem sie sich befindet, sein möge, also auch dann, wenn man den Zusammenhang dieser Oberfläche durch Eintauchen fester Körper oder durch die Wahl der Gefäßform teilweise oder völlig unterbricht. Letzteres tritt insbesondere ein, wenn das Gefäß eine U-förmige Gestalt hat oder wenn man, was im wesentlichen auf dasselbe hinauskommt, zwei vertikale oder geneigte Gefäße oder Röhren beliebiger Gestalt durch eine horizontale Röhre oder durch Eintauchen in ein größeres Gefäß verbindet. Man nennt solche Einrichtungen allgemein kommunizierende Röhren, und es folgt aus dem Gesagten unmittelbar, daß, wenn man sie über das Verbindungsstück hinaus mit Flüssigkeit füllt, die beiden getrennten alsdann vorhandenen Oberflächen in den beiden Schenkeln Teile einer und derselben horizontalen Ebene sind; dabei können diese Schenkel jede beliebige, und zwar jeder eine andere Gestalt haben, insbesondere bei zylindrischer Gestalt eine beliebige und verschiedene Weite (Figur 306). Wie man sieht, unterscheidet sich ein solcher Apparat bei aller Analogie mit einer gleicharmigen Wage doch gerade im wesentlichen von ihr, insofern bei der Wage gleiche Gewichte, bei den kommunizierenden Röhren aber gleiche, auf die Flächeneinheit wirkende Drucke (in diesem Falle also gleiche Druckhöhen), also oft sehr ungleiche Gewichte sich äquilibrieren; die Ursache ist eben die allseitige gleichförmige Fortpflanzung des Druckes in Flüssigkeiten.



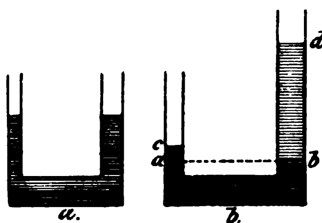
Figur 306.

Hat man (Figur 307) zwei durch verschiedene Rohre verbundene Gefäße und unten eine, darüber eine andere (sich mit jener nicht mischende) Flüssigkeit, so liegen alle Trennungsflächen ebenfalls in gleichem Niveau.

Auch wenn man in den Apparat zwei verschiedene, sich nicht mischende Flüssigkeiten füllt, tritt noch Niveaugleichheit in beiden Schenkeln ein, falls man die schwerere Flüssigkeit zuerst, und zwar nur so viel von ihr eingießt, daß sie die Verbindungsröhre nur teilweise ausfüllt, der noch zur Verfügung bleibende Füllraum also noch immer ein einziger zusammenhängender Raum ist; die zweite Flüssigkeit wird dann den Rest des Verbindungsstückes füllen und sich in beiden Schenkeln gleich weit erheben (Figur 308*a*). Füllt dagegen die erste Flüssigkeit nicht nur das Verbindungsstück voll aus, sondern reicht sie auch noch ein wenig in jeden Schenkel hinauf, und gießt man nun eine spezifisch leichtere Flüssigkeit in einen Schenkel nach, so wird zwar (Figur 308*b*) die schwere in dem anderen Schenkel aufsteigen und in dem ersten dem zufolge sinken, aber nur so weit, bis



Figur 307.



Figur 308.

die über das Niveau *ab* emporragende Säule der schwereren Flüssigkeit *ac* denselben Einheitsdruck ausübt, wie die Säule *bd* der leichteren Flüssigkeit; die Höhen h_1 und h_2 der beiden Säulen werden also, wiederum ganz unabhängig vom Querschnitt der Röhren, den spezifischen Gewichten der Flüssigkeiten s_1 und s_2 der Flüssigkeiten umgekehrt proportional sein, in Formel[1]

$$p_1 = h_1 s_1 \quad , \qquad p_2 = h_2 s_2 \quad , \qquad p_1 = p_2 \quad ,$$

folglich

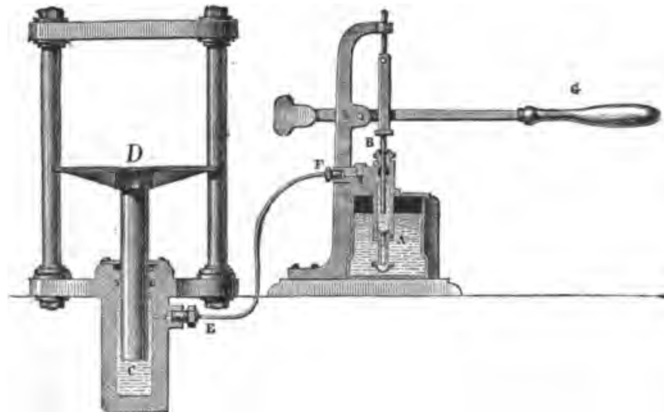
$$h_1 : h_2 = s_2 : s_1 \quad .$$

Man kann diesen Satz benutzen, um durch Vergleichung irgend einer Flüssigkeit mit Wasser deren spezifisches Gewicht zu bestimmen; in der Tat sind zu diesem Zwecke verschiedene einschlägige Apparate konstruiert worden; da man aber die Höhen von Flüssigkeitssäulen bei weitem nicht so genau messen kann wie Gewichte, wird die Methode nur selten benutzt (s. Art. „Dichte", p. 153 u. f.).[2]

Hydraulische Presse. Auf der Idee der kommunizierenden Röhren mit Schenkeln von sehr ungleichem Querschnitt, also in letzter Instanz auf der allseitigen Ausbreitung des Druckes beruht die schon von PASCAL ersonnene, aber erst 1795 von BRAMAH technisch brauchbar gemachte und bald darauf von MONTGOLFIER in Frankreich und NEUBAUER in Deutschland verbesserte hydraulische oder BRAMAHsche Presse, welche seitdem infolge der kolossalen Drucke, welche sie zu erzeugen imstande ist, einer der wichtigsten Apparate der Technik

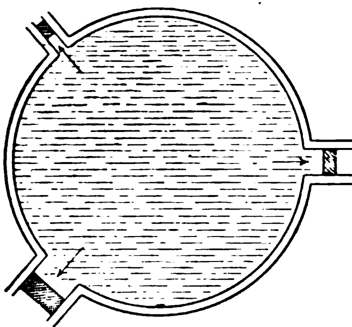
[1] Interessant, aber verwickelter und in seinem Verlauf von den Verhältnissen des Apparats abhängig ist der Grenzfall, in dem die schwerere Flüssigkeit gerade die Verbindungsröhre ausfüllt, aber nicht in die vertikalen Röhren hinaufreicht. — [2] Die meisten Erscheinungen und Gesetze der kommunizierenden Röhren sind schon von STEVIN und PASCAL abgeleitet worden.

geworden ist. Ihre wesentlichen Teile (Figur 309) sind folgende: Die enge Röhre B ist die Druckröhre einer kleinen Druckpumpe (s. „Pumpen"), die dazu dient, die Flüssigkeit A, meist Wasser oder Öl, durch das Verbindungsstück FE in die weite Röhre C zu pumpen; der dieselbe mittels eines Ledergürtels dicht verschließende Kolben und folglich auch die große Endplatte D, die er trägt,



Figur 309.

erfährt somit einen Druck, der in demselben Verhältnis größer ist, als der auf B ausgeübte, in welchem der Querschnitt von C größer ist als derjenige von B; man kann ohne Schwierigkeit das Querschnitts-, also Druckverhältnis von 1:1000 herstellen, also, wenn man überdies an dem zehnmal so langen Hebelarm G angreift, mit einem Aufwand von 10 Kilo einen Druck von 100000 Kilo, mit Dampfbetrieb aber noch viel größere Drucke erzielen; schon mittels Handbetrieb seitens eines Arbeiters kann man z. B. starke, auf D gebrachte Stämme zerbrechen, aus Früchten den Saft austreiben u. s. w. Übrigens kann selbstverständlich bei der hydraulischen Presse ebensowenig wie bei den einfachen Maschinen der Mechanik Arbeit gewonnen werden; von den beiden Faktoren, deren Produkt die Arbeit ist, wird zwar der eine, der Druck, stark vervielfältigt, aber auf Kosten des anderen, der durch den Druck bewirkten Verschiebung; der von dem Hebelende G zurückzulegende Gesamtweg ist in demselben starken Verhältnis größer, als die Hebung der Platte D. Im Gegenteil, es geht sogar bei dieser wie bei jeder Maschine ein Teil der aufgewandten Arbeit durch Reibung verloren, und auf diesen Verlust ist bei der obigen Druckberechnung Rücksicht zu nehmen.



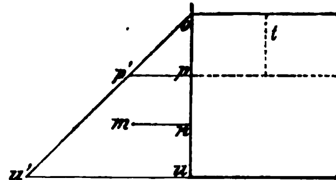
Figur 310.

In umgekehrter Weise kann man das der hydraulischen Presse zugrunde liegende Prinzip anwenden, um große Drucke durch verhältnismäßig niedrige Quecksilbersäulen zu messen; man braucht zu diesem Zwecke nur den großen Druck auf die kleine Stirnfläche eines metallischen Stempels wirken zu lassen, dessen große Endfläche dann den Druck auf das Quecksilber eines weiten, mit einer engen, kalibrierten Röhre kommunizierenden Gefäßes überträgt. Ist die Endfläche z. B. hundertmal so groß wie die Stirnfläche, so gibt eine Quecksilbersäule von 76 cm (siehe Artikel „Luft-

druck") schon einen Druck von 100 Atmosphären an; das hiermit angedeutete Prinzip liegt z. B. dem Manometer von DESGOFFE[1] zugrunde.

Stellt man in einem geschlossenen Gefäß mit Ansätzen, in denen Stempel sitzen (Figur 310), einen hohen Druck her, so kann man auf diese Stempel Arbeit leisten, die bei vielen modernen Maschinen als hydraulischer Druck verwertet wird, z. B. für Aufzüge, zum Öffnen von Scheusentoren, zum Richten von Geschützen u. s. w. Dabei wird zwischen die primäre Kraftmaschine und das Objekt oft noch ein Zwischenglied, der hydrostatische Akkumulator, eingeschaltet, der die Druckkraft langsam aufnimmt, wozu eine relativ kleine Kraft erforderlich ist, dann beliebig lange aufspeichert und schließlich nach Wunsch rasch und intensiv abgibt; zur Erzeugung des Druckes dient meist ein Gewicht, das einen Stempel hinabdrückt. Diesen Akkumulatoren sind bekanntlich in neuerer Zeit die elektrischen nachgebildet worden.

Seitendruck. Die Größe des Druckes auf die Seitenwände eines mit Flüssigkeit gefüllten Gefäßes ergibt sich aus der gleichmäßigen Fortpflanzung dieses Druckes nach allen Seiten ohne Schwierigkeiten; für die Rechnung aber kommt es auf die Gestalt und Lage der Fläche an. Ist die Fläche ein ebenes Rechteck und vertikal gestellt (Figur 311), so erfährt irgend einer ihrer Punkte p den seiner Horizontalschicht entsprechenden Druck, also, wenn nur Flüssigkeitsdruck vorhanden ist, s das spezifische Gewicht und $op = t$ die Tiefe unter der Oberfläche ist, den Druck st. Für die verschiedenen Punkte der Wand (oder vielmehr ihres Vertikalschnitts) kann man hiernach den Druck, von dem konstanten Faktor s abgesehen, darstellen, indem man in irgend einem Punkte, z. B. p, die horizontale Linie $pp' = po$ zieht und durch o und p' die Linie $op'u'$ legt; der Druck im untersten Punkte u der Wand ist dann beispielsweise gleich uu'. Ferner gibt das so entstandene Dreieck ouu' durch seine Größe den Gesamtdruck auf die Wandlinie ou an; derselbe ist also für Wasser $P = \frac{1}{2}(ou)^2$, für eine andere Flüssigkeit durch Wiedereinführung von s: $P' = \frac{1}{2}s/(ou)^2$. Hieraus erhält man den Druck auf die Wandfläche durch Multiplikation mit deren auf der Figurebene senkrechter Breite b, also wenn $ou = a$ gesetzt wird, $P = \frac{1}{2}a^2 b$, und $P' = \frac{s}{2}a^2 b$, oder endlich, wenn die Größe der Wandfläche $ab = f$ eingeführt wird,



Figur 311.

$$P' = \tfrac{1}{2} s a \cdot f \quad , \tag{9}$$

in Worten: der Druck auf die gesamte Wandfläche ist gleich dem Gewicht einer Flüssigkeitssäule, deren Querschnitt gleich der Größe jener Fläche, und deren Höhe gleich der Tiefe ihres Mittelpunktes unter der Oberfläche ist. Oder auch: der Druck auf die Wand ist gerade so groß, als ob die ganze Wand horizontal im Niveau ihres Mittelpunkts läge. Diese Betrachtung läßt sich in drei Richtungen mit Leichtigkeit verallgemeinern: 1. braucht es sich nicht um die ganze Wandfläche vom Flüssigkeitsspiegel bis zum Boden, sondern nur um einen Streifen derselben zwischen zwei Niveaus zu handeln; 2. braucht das betrachtete Wandstück nicht rechteckig, also von konstanter Breite b, sondern kann z. B. dreieckig sein; 3. braucht die Wand, welcher das betrachtete Stück angehört, keine vertikale, sondern kann eine geneigte Ebene sein, Das Ergebnis der Betrachtungen bleibt ungeändert dasselbe, nur muß in den letzteren Fällen an die Stelle des Mittelpunkts der Schwerpunkt der Fläche gesetzt werden.

---

[1] Siehe A. WÜLLNER, Lehrbuch der Physik. 4. Aufl. I. 284.

Übrigens darf die Rolle, welche hierbei der Mittelpunkt bezw. Schwerpunkt der Wandfläche spielt, nicht mißverstanden werden. Dieser Punkt dient nämlich zwar seiner Lage nach zur Berechnung der Größe des Gesamtdruckes, ist aber nicht der Angriffspunkt desselben. Da nämlich die Drucke auf die Flächenteile unterhalb des Schwerpunkts größer sind, als die Drucke auf die Teile oberhalb desselben, so würde die im Schwerpunkt befestigte, sonst aber beweglich eingerichtete Wandfläche unten nach auswärts, also oben nach innen ausweichen; der Punkt, dessen Befestigung sie ins Gleichgewicht bringt, ist also ein anderer. Man nennt ihn den Mittelpunkt des Druckes oder Druckzentrum und kann ihn nach den Formeln der allgemeinen Mechanik ohne weiteres aus der Bedingung bestimmen, daß die Drehungsmomente der oberen und unteren Drucke gleich sein müssen. Er liegt natürlich stets tiefer als der Schwerpunkt, und man kann sich seine Lage sehr anschaulich vergegenwärtigen, wenn man sich die Wandfläche nicht gleichförmig, sondern an jeder Stelle in einer dem dortigen Druck entsprechenden Stärke mit Masse belegt und sich dann von dieser Fläche den Schwerpunkt denkt. Konstruieren kann man ihn z. B. für eine vertikale, rechteckige Wand wieder mit Hilfe des Dreiecks $o u u'$ (Figur 311), und zwar einfach, indem man den Schwerpunkt desselben m aufsucht und $m n$ horizontal zieht. Man findet so, daß der Mittelpunkt des Druckes beim vertikalen Rechteck in $^2/_3$ der ganzen Tiefe, beim Dreieck mit der Basis nach unten in $^3/_4$, beim Dreieck mit der Basis nach oben in $^1/_2$ der Tiefe liegt. Man hat diese Verhältnisse u. a. bei der Anbringung von Stützreifen an Gefäßen zu berücksichtigen. Ferner ergibt sich hiernach leicht, durch wie gelegene Horizontalen man die Ebene in Teile gleicher Druckkraft zerlegen muß; beim Rechteck mit der oberen Kante im Spiegel z. B. müssen die Tiefen dieser Grenzlinien wie die Quadratwurzeln aus den ganzen Zahlen wachsen, beim Dreieck mit dem Scheitel im Spiegel und horizontaler Basis wie die Kubikwurzeln u. s. w.

Für eine beliebige Ebene seien x, y die Koordinaten eines ihrer Punkte P in bezug auf in ihr gelegene Achsen, AB sei die Schnittlinie der Ebene mit der freien Oberfläche und w der Winkel, den das vom Anfangspunkt auf die durch P mit AB gezogene Parallele gefällte Lot mit der x-Achse bildet. Dann ist, wenn r der Abstand des Anfangspunktes von AB ist, der Abstand zwischen P und AB gleich $r - x\cos w - y\sin w$, und folglich werden die Koordinaten des Druckzentrums, wenn dF ein Flächenelement ist und über die ganze eintauchende Fläche integriert wird:

$$(10) \qquad \xi = \frac{\int x(r - x\cos w - y\sin w)\,dF}{\int (r - x\cos w - y\sin w)\,dF}\,, \qquad \eta = \frac{\int y(r - x\cos w - y\sin w)\,dF}{\int (r - x\cos w - y\sin w)\,dF}$$

oder, wenn man den Anfangspunkt in den Schwerpunkt, die Achsen in die Hauptträgheitsachsen an dieser Stelle legt, einfacher:

$$(11) \qquad \xi = -\frac{\cos w}{rF}\int x^2\,dF \quad , \qquad y = -\frac{\sin w}{rF}\int y^2\,dF$$

oder schließlich durch Einführung der Trägheitsradien a, b:

$$(12) \qquad \xi = -\frac{a^2}{r}\cos w \quad , \qquad \eta = -\frac{b^2}{r}\sin w \quad .$$

Somit läßt sich die Gleichung der Linie AB, die eigentlich die Form $x\cos w + y\sin w - r = 0$ hat, in die neue Form

$$(13) \qquad \frac{x\xi}{a} + \frac{y\eta}{b} = -1$$

bringen, die Linie AB ist also die Polare von $-\xi$, $-\eta$ in bezug auf die Ellipse

$$(14)\qquad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad ,$$

d. h. ξ, η sind die sogen. Antipole der Linie AB in bezug auf diese Ellipse. In dem Spezialfall, wo die x-Achse horizontal wird, ist $w = 90^0$, und es wird:

$$(15)\qquad \xi = 0 \quad , \qquad \eta = -\frac{b^2}{r} \quad ,$$

der Mittelpunkt des Druckes liegt also auf dem durch den Schwerpunkt auf AB gefällten Lote.

Als Beispiel kann eine Dreiecksfläche dienen, deren Ecken in den beliebigen Tiefen f, g, h liegen und deren eine Hauptträgheitsachse horizontal läuft. Hier ergibt sich als Tiefe des Schwerpunkts unter der Oberfläche

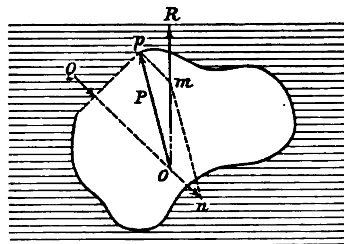
$$(16)\qquad t = \frac{1}{12}\,\frac{(f-g)^2 + (g-h)^2 + (h-f)^2}{f+g+h}$$

und als Tiefe des Druckzentrums

$$(17)\qquad T = \frac{1}{4}\,\frac{(f+g)^2 + (g+h)^2 + (h+f)^2}{f+g+h} \quad .$$

Bei Wänden von Wasserbecken kombiniert sich der Druck des eignen Gewichts mit dem seitlichen Wasserdruck zu einer Resultante, die für die verschiedenen Horizontalschichten verschiedene Größe und Richtung hat; verfolgt man diese Richtung, so erhält man die sogen. Widerstandslinie, die im einfachsten Falle eine Parabel ist, im übrigen aber von der Form der Mauer u. s. w. abhängt; das Nähere gehört in die technische Hydrostatik.

Verwickelter ist die Berechnung des Druckes von Flüssigkeiten auf gekrümmte Flächen. Man muß dann den gegen die Fläche normalen Druck in drei aufeinander rechtwinklige Komponenten zerlegen, eine vertikale und zwei horizontale. Der erstere ergibt sich gleich dem Gewicht der Flüssigkeitssäule, welche sich über der krummen Fläche bis zur Oberfläche der Flüssigkeit erhebt, die letzteren sind gleich den Drucken, welche die Flüssigkeit ausüben würde auf zwei zueinander senkrechte Vertikalprojektionen der krummen Fläche. Es ist aber im allgemeinen unmöglich, diese Druckkomponenten wieder zu einer einzigen Kraft vereinigt darzustellen. Möglich ist dies nur bei gewissen speziellen Klassen von Flächen; zu einer derselben gehört z. B. die Kegelfläche. Bei anders geformten Gefäßen von krummer Oberfläche, z. B. bei kugeligen, muß man sich darauf beschränken, den Vertikaldruck und den Horizontaldruck je für sich zu betrachten.



Figur 312.

Übrigens gibt es, was sogleich noch näher verfolgt werden soll, einen Fall, in dem immer eine Resultante existiert und in höchst einfacher Weise angegeben werden kann: der Fall, daß die krumme Fläche geschlossen ist, also einen Raum umschließt; in diesem Falle ist die Resultante einfach der hydrostatische Auftrieb (s. w. u.). Das kann man nun benutzen, um auch den Druck auf ungeschlossene Flächen zu ermitteln, und zwar durch Differenzbildung; allerdings nur für den Fall, daß der Rand der krummen Fläche eine ebene Kurve ist, sich also durch eine Ebene schließen läßt. Dann ist nämlich der Druck auf die offene Fläche gleich dem Überschuß des Druckes auf die geschlossene Fläche über den Druck auf die ergänzende Ebene. Ist also in Figur 312 R der Auftrieb,

Q der Druck auf die ergänzende Ebene, O der Schnittpunkt dieser beiden Kräfte, Om und On die beiden sie repräsentierenden Linien, so ist Op der Druck P der Flüssigkeit auf die offene krumme Fläche. Ist also F die Größe der Ebene und u ihre Neigung gegen den Horizont, t die Tiefe des Mittelpunktes der Ebene und v das Volumen, so ist der in Rede stehende Druck

$$P = s\sqrt{v^2 + 2\,v\,F\,t\cos u + F^2 t^2} \tag{18}$$

und seine horizontale und vertikale Komponente:

$$P_h = s\,F\,t\sin u \quad , \qquad P_v = s(F\,t\cos u + v) \tag{19}$$

In den Lehrbüchern der wissenschaftlichen und technischen Hydrostatik (z. B. in dem elementaren, aber reichhaltigen Buche von MINCHIN, Hydrostatics u. s. w.) findet man zahlreiche Ausrechnungen für den Druck auf ebene und krumme Flächen und verwandte Fälle.

Neuere Theorien. Die Grundlagen und die Theorie der Hydrostatik bietet verhältnismäßig wenig Anlaß zur Kritik; immerhin sind von den Versuchen in dieser Richtung wenigstens zwei zu erwähnen. Erstens die von BÜTTNER[1] wieder aufgenommene Theorie von GREEN, die sich an seine Potentialtheorie anschließt, die Flüssigkeiten dem elektrischen Fluidum vergleicht und für die Verallgemeinerung der Theorie der Fernwirkungen von Interesse ist. BÜTTNER hat die seinerzeit wenig beachtete GREENsche Theorie übersichtlicher dargestellt und da, wo sie Lücken aufwies, ergänzt; bemerkt sei, daß die umgekehrte Potenz der Entfernung, die für die Wirkung maßgebend sein soll, zunächst unbestimmt gelassen wird, schließlich aber, damit die Wirkung überall endlich bleibe, auf einen Wert kleiner als 3 beschränkt werden muß. — Zweitens die thermodynamische Theorie von DUHEM, die im Zusammenhang mit seinen übrigen thermodynamischen Theorien betrachtet werden muß, hier also nur erwähnt werden kann. In der ersten der bezüglichen Abhandlungen wird zunächst die gewöhnliche Grundlegung der Hydrostatik geklärt und verfeinert, namentlich wird zwischen reversiblen und nicht reversiblen virtuellen Verrückungen unterschieden. In der zweiten Abhandlung wird das thermodynamische Potential eingeführt und der hydrostatische Druck zu ihm in Beziehung gesetzt; es erhält dann zwei Glieder, deren erstes von den Eigenschaften eines einzelnen Flüssigkeitselements, deren zweites von der Wechselwirkung zweier solcher abhängt, deren erstes für die meisten hydrostatischen Erscheinungen, deren zweites z. B. für die Figur der Planeten entscheidend ist; ein drittes Glied bezieht sich auf Dichteänderungen und kommt daher für die Lehre von den inkompressiblen Flüssigkeiten nicht in Betracht. Eine dritte, besonders reichhaltige Arbeit stellt das Gleichgewichtskriterium in der Form des Minimums der Summe von Nutzenergie und äußerer Kräftefunktion auf und wendet das besonders auf die Fälle der isothermen und der entropischen Flüssigkeit an. Endlich sei noch die neueste Abhandlung erwähnt, in der die LIAPUNOW-HADAMARDsche Methode zur Ermittelung der Stabilitätsbedingungen auf flüssige Systeme angewandt wird; jedoch lassen sich fürs erste nur gewisse spezielle Sätze aufstellen; die Angabe der zugleich hinreichenden und notwendigen Bedingungen für die Stabilität muß der Zukunft vorbehalten bleiben.[2]

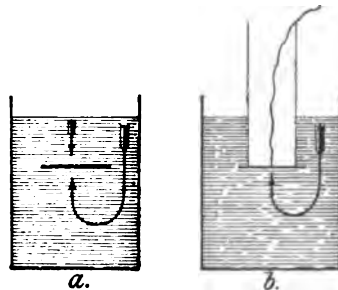
Weitere Probleme zur Hydrostatik. Von sonstigen Spezialuntersuchungen seien hier noch zwei Klassen erwähnt: Erstens die Betrachtungen und Experimente, die zeigen sollen, daß in Flüssigkeiten nicht nur positiver, sondern unter besonderen Umständen auch negativer Druck, also kurz gesagt, Zug existieren

[1] G. GREEN, Über die Gesetze des Gleichgewichts von Flüssigkeiten, ähnlich dem elektrischen Fluidum (London 1832). — F. BÜTTNER, Studien über die GREENsche Abhandlung u. s. w. (Preisschrift.) Leipzig 1900. — [2] P. DUHEM, Faculté de Toulouse **4.** 1891; Ann. Ecole sup. norm. 1893. p. 183; Journ. de math. (5) **9.** 233. 1903; C. R. **135.** 1290. 1902.

könne, und daß die Flüssigkeit ihn bis zu einem gewissen Grade aushalte, ohne zu zerreißen. In der Hydrodynamik wird diese Frage eine wichtige Rolle spielen (s. Artikel „Ausfluß und Strahlbildung“); hier sind aber die dort entscheidenden Geschwindigkeiten der Teilchen nicht vorhanden, und die Sache liegt ganz anders. Es sei daher nur auf einige einschlägige neuere Arbeiten hingewiesen, nämlich die von VAN DER MENSBRUGGHE, STEINBRINCK, LEDUC und SACERDOTE.[1] Bei VAN DER MENSBRUGGHE wird ein U-Rohr mit seitlich ausgezogenen Schenkeln, einem langen und einem kurzen, benutzt, der lange wird mit ausgekochtem Wasser, der kurze mit Quecksilber gefüllt; in umgekehrter Lage hält alsdann die kurze Quecksilbersäule der langen Wassersäule das Gleichgewicht, auch wenn die unteren Mündungen nicht mehr eintauchen und auch dann noch, wenn die umgebende Luft verdünnt wird. STEINBRINCK hat einem solchen „Vakuumheber“ verschiedene Schenkelweiten gegeben und analoge Resultate erhalten. Bei LEDUC und SACERDOTE handelt es sich um eine kapillar gehobene Wassersäule, die in der Atmosphäre von unten, nach erfolgter Auspumpung aber von oben getragen wird. — Zweitens Versuche über den Einfluß suspendierter Teilchen auf den Auftrieb; es muß deswegen aber auf die Arbeiten von RAMSAY und v. PLESSEN[2] verwiesen werden.

2. Das Schwimmen der Körper.

Das Schwimmen der Körper. Irgend eine horizontale Fläche in einer ruhenden Flüssigkeit befindet sich im Gleichgewicht, weil auf ihre obere und untere Seite gleiche und entgegengesetzte Drucke wirken. Dasselbe wird also auch von einer horizontal in der Flüssigkeit schwimmenden Platte gelten, falls von deren eigenem Gewicht abgesehen wird (Figur 313*a*). Daß der Druck auf die untere Fläche, dank der allseitigen Ausbreitung des Flüssigkeitsdrucks, wirklich existiert, zeigt ein einfacher Versuch (Figur 313*b*), bei dem man eine unten abgeschliffene Glasröhre unten durch eine Metallplatte schließt, die man an einem durch die Röhre hindurchgesteckten Faden oben hält; taucht man diese ganze Vorrichtung in eine Flüssigkeit, so daß der obere Röhrenrand noch etwas herausragt und läßt man, die Röhre festhaltend, den Faden los, so sinkt die Platte trotzdem nicht herunter. Ein in eine Flüssigkeit vollständig eingetauchter Körper erfährt von allen Seiten her Flüssigkeitsdruck, und dieser Druck steht in jedem Punkte seiner Oberfläche auf dieser senkrecht. Da die Oberfläche im allgemeinen gekrümmt ist, muß man sich darauf beschränken, die horizontalen und die vertikalen Druckkomponenten für sich zu betrachten. Die ersteren sind, wie angeführt wurde, so groß, als ob sie auf die Vertikalprojektion der Oberflächenteile des Körpers wirkten; bei einer geschlossenen Oberfläche, wie sie ein völlig untergetauchter Körper besitzt, gelangt man durch diese Projektion für irgend eine beliebige horizontale Druckrichtung zu zwei gegenüberliegenden Vertikalebenen von gleicher Lage und gleicher Größe, so daß die beiden auf sie wirkenden Drucke sich aufheben. Da dies für alle horizontalen Richtungen gilt, erhält man



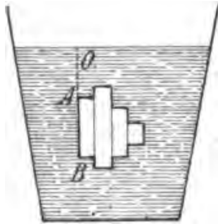
Figur 313.

---

[1] G. VAN DER MENSBRUGGHE, Bull. Acad. Belg. (3) **25**. 733. 1893; **38**. 558. 1899. — C. STEINBRINCK, Ztschr. f. phys. Unt. **18**. 285. 1905. — LEDUC u. SACERDOTE, Soc. franç. de Phys. 1902. Nr. 180. — [2] K. v. PLESSEN, Inaug.-Diss. Greifswald 1901. — W. RAMSAY, Arch. Néerl. (2) **6**. 349. 1901. — Bei der Revision erhalte ich noch eine die Frage im wesentlichen entscheidende Arbeit von B. LÖFFLER, Ann. d. Phys. **23**. 517. 1907.

den Satz: Ein in eine Flüssigkeit getauchter Körper erfährt durch den Druck derselben nach keiner seitlichen Richtung einen Antrieb.

Anders verhält es sich hinsichtlich des Vertikaldruckes. Denkt man sich den untergetauchten Körper in lauter vertikale Parallelepipeda von sehr kleinem Querschnitt geteilt (Figur 314), und betrachtet man eines derselben AB, so findet man den Vertikaldruck auf dasselbe, indem man von dem auf B nach oben wirkenden Drucke den auf A nach unten wirkenden Druck, also vom Gewicht einer Flüssigkeitssäule gleich OB das einer solchen gleich OA abzieht; die Differenz, der sogen. Auftrieb, ist also gleich dem Gewicht einer Flüssigkeitssäule vom Volumen des Parallelepipedons AB. Verfährt man ebenso für alle anderen Parallelepipeda des Körpers, so gelangt man zu dem Satze: Jeder Körper verliert, in Flüssigkeit getaucht, durch den Auftrieb so viel an Gewicht, als die verdrängte Flüssigkeit wiegt. Dieser Satz ist schon von ARCHIMEDES aus Anlaß der Aufgabe, die Echtheit einer goldenen Krone zu prüfen, gefunden worden und heißt nach ihm das Archimedische Prinzip.



Figur 314.

Experimentell kann man sich von der Gültigkeit des archimedischen Prinzips durch folgenden Versuch überzeugen: An den einen Balken einer Wage hängt man einen Hohlzylinder, an diesen wiederum einen Vollzylinder, welcher gerade in die Höhlung des ersteren passen würde und stellt durch Auflegen von Gewichten auf die an dem anderen Wagebalken hängende Schale das Gleichgewicht her. Taucht man nun den Vollzylinder in eine Flüssigkeit, so ist das Gleichgewicht gestört, und man muß, um es wieder herzustellen, den Hohlzylinder mit der Flüssigkeit gerade füllen.

Wenn ein Körper in einer Flüssigkeit einen Gewichtsverlust erleidet, so wird man sich naturgemäß die Frage vorlegen, wo dieses Gewicht hingekommen und wo es wieder aufzufinden ist. Die Frage ist sehr einfach dahin zu beantworten, daß die Flüssigkeit, wie sie vor dem Eintauchen des Körpers das Gewicht der früher seinen Raum einnehmenden Flüssigkcitsmenge trug, sie jetzt einen Teil des Körpergewichts trägt, und zwar gerade einen Teil gleich dem Gewichtsverlust. Um denselben Betrag, um den der Körper leichter, muß also die Flüssigkeit schwerer geworden sein. Um dies ebenfalls zu zeigen, stellt man das gefüllte Gefäß, in welches man vorhin den Vollzylinder eintauchte, auf eine an den Wagebalken angehängte Schale und äquilibriert es durch Gewichte auf der anderen Schale. Hält man jetzt mittels der Hand oder mittels eines Stativs den Hohlzylinder mit dem daran hängenden Vollzylinder über das Gefäß und senkt es, bis letzterer ganz eintaucht, so ist das Gleichgewicht gestört und erst wieder hergestellt, wenn man so viel Flüssigkeit aus dem Gefäß geschöpft hat, daß es, in den Hohlzylinder gegossen, diesen gerade ausfüllt. Es verhält sich hier ganz ähnlich wie in dem Falle zweier Menschen, welche zusammen einen schweren Köper halten, und von denen einer auf einer Wage steht; um denjenigen Teil des Gewichts des Körpers, den er trägt, ist er schwerer als sonst.[1]

Daß der Auftrieb ausbleibt, wenn dafür gesorgt wird, daß die Flüssigkeit auf die unteren Oberflächenteile des Körpers nicht drücken kann, hat SPIESS[2] durch einen besonderen Versuch gezeigt.

Das Verhältnis des Gewichts eines Körpers zu seinem Gewichtsverlust in Wasser ist offenbar das spezifische Gewicht des Körpers. Hierauf beruhen

[1] Der die Umkehrung des archimedischen Prinzips darstellende Versuch ist wohl zuerst von STEVIN (um 1600) angestellt worden. Vgl. auch E. MACH, Die Mechanik, p. 98 und H. C. MÜLLER, Ztschr. f. phys. Unt. **3.** 233. 1886. — [2] P. SPIESS, Ztschr. f. phys. Unt. **18.** 348. 1905.

einige der wichtigsten Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Körper. Ferner ist das Verhältnis des Gewichtsverlusts eines Körpers in einer bestimmten Flüssigkeit zu seinem Gewichtsverlust in Wasser gleich dem spezifischen Gewicht jener Flüssigkeit. Dieser Satz dient in ähnlicher Weise zur Ermittelung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten (s. Art. „Dichte"). Andererseits kann man die Gewichtszunahme der einen Körper tragenden Flüssigkeit praktisch anwenden, und zwar entweder zur Volumenbestimmung oder zum Wägen ohne Gewichte. Im ersteren Falle äquilibriert man das Gefäß mit Wasser, taucht dann den an einem Stativ hängenden Körper, dessen Volumen zu bestimmen ist, hinein und fügt auf der anderen Seite die nötigen Gewichte hinzu; soviel Gramme dies sind, soviel Kubikzentimeter mißt der Körper (falls die Wassertemperatur 4^0 C beträgt; sonst ist eine Korrektion anzubringen). Im zweiten Falle äquilibriert man zunächst das Gefäß mit Wasser durch Schrotkörner oder dergleichen, legt dann zu diesen den zu wägenden Körper und senkt nun einen an einem Stativ befestigten dicken Stab, der mit einer Volumenteilung versehen ist, soweit in die Flüssigkeit hinab, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist; soviel Kubikzentimeter eintauchen, soviel Gramme (eventuell mit der obigen Korrektion) wiegt der Körper (s. auch Art. „Messung von Massen und Kräften").

Hinsichtlich des Verhältnisses eines festen Körpers zu der Flüssigkeit, in welche man ihn bringt, sind drei Fälle zu unterscheiden, je nachdem seine Dichte größer, ebenso groß oder kleiner als die Dichte der Flüssigkeit ist, je nachdem also sein Gewicht größer, ebenso groß oder kleiner ist als das der verdrängten Flüssigkeit ist. Im ersten Falle überwiegt die Schwere den Auftrieb und der Körper sinkt unter, bis er den Boden erreicht, im zweiten Falle heben sich Schwere und Auftrieb auf, und der Körper ist in jedem beliebigen Niveau im Gleichgewicht, er schwebt in der Flüssigkeit; im dritten Falle endlich steigt er infolge überwiegenden Auftriebs in die Höhe, bis er auf der Flüssigkeit schwimmt.

Der erste dieser Fälle bietet keine Besonderheiten dar.

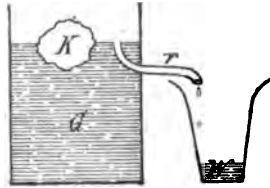
Der zweite Fall, das Schweben eines festen Körpers in einer Flüssigkeit, läßt sich mit einfachen Körpern, z. B. von Holz, nur mit einiger Mühe verwirklichen, weil bei dem geringsten Unterschied der Dichten der Körper, wenn auch äußerst langsam, steigt oder fällt. Man muß daher entweder den schwimmenden festen Körper oder die Schwimmflüssigkeit durch Mischung zweier verschieden spezifisch schwerer Stoffe herstellen. Ein Beispiel für ersteres ist eine Mischung von 1 Teil Zinnober auf 225 Teile weißes Wachs, welche in Wasser schwebt; Beispiele für letzteres sind Salzlösungen, die man stets so herstellen kann, daß Körper (z. B. Eier), die in Wasser untersinken, in der gesättigten Lösung auftauchen, in der Mischung gerade schweben; ferner eine Mischung von Wasser und Alkohol, in der Öltropfen schweben. Noch leichter macht es sich mit dem folgenden, unter dem Namen des kartesianischen Tauchers bekannten Apparat. Eine Glaskugel ist teils mit Wasser, teils mit Luft gefüllt und hat unten eine feine Öffnung. Sie schwimmt auf der Wasseroberfläche eines Glaszylinders, der oben mit einer Membran verschlossen ist. Drückt man auf diese, so treibt man etwas mehr Wasser in die Kugel, sie wird schwerer und sinkt; ermäßigt man den Druck, so dehnt sich die Luft in der Kugel aus und treibt wieder etwas Wasser heraus. Man kann nun leicht den Druck auf die Membran so regulieren, daß die Kugel in jeder Lage schwebt.

Das Schweben in der Luft findet in der Luftschiffahrt Anwendung (s. das.)

Der letzte Fall, das oberflächliche Schwimmen der Körper, bietet in theoretischer und praktischer Hinsicht ein besonderes Interesse dar, ersteres, weil der Körper sich hier teilweise außerhalb, teilweise in der Flüssigkeit befindet, letzteres insofern er bei den Schiffen Verwirklichung findet. Jeder Körper, der spezifisch leichter ist, als eine Flüssigkeit, taucht infolge des Auftriebs in dieser

empor. Daß der Auftrieb wirklich die Veranlassung ist, zeigt die Tatsache, daß, wenn man einen solchen Körper mit der ebenen Bodenfläche auf den ebenfalls ebenen Boden des Gefäßes fest aufsetzt, er nicht emportaucht, sondern im Gegenteil mit beträchtlicher Kraft auf den Boden gedrückt wird. Hier kann eben der Auftrieb nicht angreifen, und der Druck auf die obere Fläche des Körpers kommt allein zur Geltung.

Frägt man nun ferner, wie weit der Körper emportauchen werde, so ist zunächst klar, daß der Körper, dessen spezifisches Gewicht also geringer als das der Flüssigkeit ist, so weit über die Oberfläche emportauchen wird, bis das Gewicht der noch verdrängten Flüssigkeit nur noch seinem Gewicht gleichkommt. Führt man z. B. in ein mit Wasser gefülltes Gefäß G (Figur 315) ein Röhrchen r seitlich ein, derart, daß es gerade in der Wasseroberfläche mündet und fängt man das beim vorsichtigen Auflegen eines oberflächlich schwimmenden Körpers K abfließende Wasser W auf, so zeigt die Wägung, daß es dem Körper an Gewicht gleich ist. Ist nun V das ganze, v das noch eintauchende Körpervolumen, G sein Gewicht, s sein spezifisches Gewicht und S das der Flüssigkeit, so hat man alsdann



Figur 315.

(20) $$G = Vs \quad \text{und} \quad G = vS \;, \qquad \text{also} \quad Vs = vS \;,$$

und somit die Proportion

$$v : V = s : S \;;$$

in Worten: Der eintauchende Teil verhält sich zum ganzen Volumen wie das spezifische Gewicht des Körpers zu dem der Flüssigkeit. Speziell für Wasser gibt das spezifische Gewicht eines Körpers selbst an, welcher Bruchteil seines Volumens eintaucht ($s = v/V$). Zwei verschiedene Körper von gleichem Volumen V, aber verschiedenen spezifischen Gewichten s_1 und s_2 werden in einer Flüssigkeit mit solchen Bruchteilen v_1 und v_2 eintauchen, daß

$$Vs_1 = v_1 S \quad \text{und} \quad Vs_2 = v_2 S$$

ist, also die Proportion

$$v_1 : v_2 = s_1 : s_2$$

besteht; in Worten: Die in dieselbe Flüssigkeit eintauchenden Teile zweier fester Körper verhalten sich wie ihre spezifischen Gewichte. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit spielt, wie man sieht, hier keine Rolle: für Wasser tritt also kein besonderer Fall ein.

Taucht man endlich denselben Körper in zwei verschiedene Flüssigkeiten von den spezifischen Gewichten S_1 und S_2, so sinkt er bis zu solchen Volumina v_1 und v_2 ein, daß

$$G = v_1 S_1 \quad \text{und} \quad G = v_2 S_2 \;, \qquad \text{also} \quad v_1 S_1 = v_2 S_2$$

ist, also die Proportion

$$v_1 : v_2 = S_2 : S_1$$

besteht; in Worten: Die eintauchenden Teile verhalten sich umgekehrt wie die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten. Für Wasser als eine der beiden Flüssigkeiten ($S_1 = 1$) gibt das spezifische Gewicht der anderen an, wievielmal kleiner das eintauchende Volumen bei ihr als bei Wasser ist.

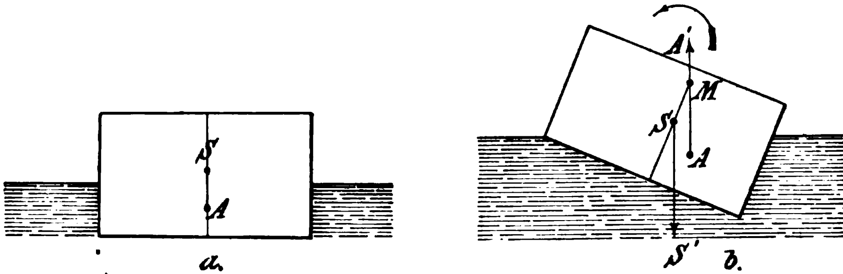
Will man in einer Flüssigkeit einen Körper von geringerem spezifischem Gewicht zum Schweben oder Untersinken bringen, so muß man ihn mit einem schwereren, z. B. mit Bleigewichten verbinden. Will man umgekehrt einen spezifisch schwereren Körper zum Schwimmen auf der Oberfläche bringen, so muß

man ihn mit einem leichteren verbinden. Es kann dies entweder ein spezifisch leichterer Körper von festem Aggregatzustand, z. B. Kork, sein oder ein an sich spezifisch schwererer, aber hohler Körper, dessen Hohlraum nur Luft, oder auch diese nicht enthält. Man kann auch, wenn dies angängig ist, den Körper selbst, um den es sich handelt, mit einem Hohlraum versehen, der sogar oben offen sein darf, wenn nur die Wände eine zur Verhinderung des Eindringens der Flüssigkeit ausreichende Höhe und Beschaffenheit haben; man vergleiche hierzu auch das Problem der schwimmenden elastischen Scheibe von HERTZ (p. 642). Endlich kann selbst ein Körper, welcher spezifisch schwerer ist als eine Flüssigkeit und keine Hohlräume enthält, trotzdem bei geeigneter Gestalt auf der Oberfläche schwimmen; es ist hierzu nur erforderlich, daß seine horizontale Oberfläche groß gegen sein absolutes Gewicht sei und daß diese Oberfläche nicht durch stürmische Bewegungen der Flüssigkeit eine beträchtliche Neigung erhalte; die Ursache, welche alsdann das Untersinken verhindert, ist die mit der Kohäsion zusammenhängende Oberflächenspannung der Flüssigkeiten (s. Artikel „Kapillarität").

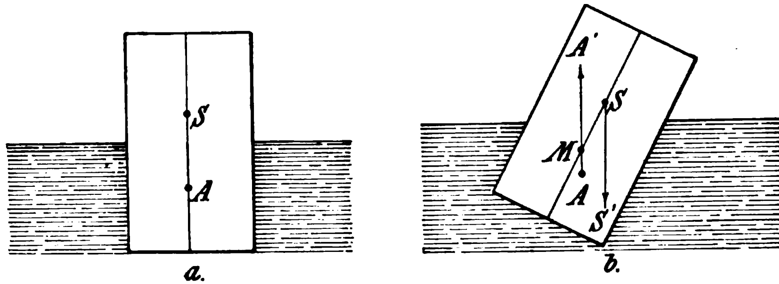
Hierher gehörige Einrichtungen sind die verschiedenen Arten von Schwimmern, Bojen, Aräometern (s. Artikel „Dichte"), Schwimmgürteln, Schiffen, Flößen u. s. w. Der Mensch ist in normalem Zustand spezifisch schwerer als Wasser, so daß er sich bewegen, d. h. arbeiten muß, um an der Oberfläche zu bleiben (in dem spezifisch schwereren Meerwasser ist die erforderliche Arbeit geringer); bei starker Lufteinatmung fällt aber diese Differenz der spezifischen Gewichte fort oder kehrt sich selbst zugunsten des Menschen um, und man schwimmt ohne Arbeit, freilich mit möglichst vollständig eingetauchtem Körper.

Stabilität des Gleichgewichts. Wenn ein Körper spezifisch leichter ist als Wasser, so muß ein bestimmter Bruchteil seines Volumens eintauchen, damit er in vertikaler Richtung im Gleichgewicht sei, d. h. damit er weder weiter sinke noch auch wieder steige. Das hindert aber nicht, daß er noch Drehungen ausführe. Damit auch diese wegfallen, damit er also vollständig im Gleichgewicht sei, muß noch die weitere Bedingung erfüllt werden, daß die beiden Kräfte, Schwere und Auftrieb, welche von gleicher und entgegengesetzter Größe sind, auch gleiche und entgegengesetzte Drehungsmomente haben. Kräfte, welche entgegengesetzte Richtung haben, haben aber stets dem Vorzeichen nach gleiche Drehungsmomente, das resultierende Drehungsmoment kann also nur null sein, wenn jedes einzelne es ist, wenn also jeder der beiden Hebelarme null ist, d. h. die Verbindungslinie ihrer beiden Angriffspunkte muß in die Kraftrichtung selbst fallen, hier also vertikal sein. Der Angriffspunkt der Schwere ist der Schwerpunkt des festen Körpers, der Angriffspunkt des Auftriebs ist der Schwerpunkt des verdrängten Wassers; diese beiden Punkte müssen also in einer vertikalen Linie liegen. Wie man sieht, spielt der Angriffspunkt des Auftriebs hier eine ähnliche Rolle wie bei Körpern, die nur der Schwere unterworfen sind, der Drehpunkt. Aber diese Analogie hört auf, wenn man zu der auch hier zutreffenden Unterscheidung zwischen stabilem, labilem und indifferentem Gleichgewicht (p. 273) übergeht. Dort ist nämlich die hinreichende und notwendige Bedingung für die Stabilität des Gleichgewichts die, daß der Schwerpunkt unter dem Drehpunkt liegt; hier ist das Entsprechende wohl die hinreichende, aber nicht die notwendige Bedingung, d. h. wenn der Schwerpunkt des Körpers unter dem der verdrängten Wassermasse liegt, ist das Gleichgewicht immer stabil; aber es gibt auch Fälle, wo ersterer über letzterem liegt und doch das Gleichgewicht stabil ist. Es rührt dies daher, daß, wenn der Körper sich neigt, die Gestalt des eintauchenden Teiles, also auch die Lage des Angriffspunkts des Auftriebs sich ändert. Fällt nun, wenn in der Gleichgewichtslage (Figur 316*a*) S über A liegt, bei der Drehung A auf die, von der neuen Schwerlinie SS' gerechnet, gesunkene Seite des Körpers (Figur 316*b*), so bilden die Kräfte SS' und AA' ein

Kräftepaar, welches den Körper wieder aufrichtet; im entgegengesetzten Falle (Figur 317*a* und *b*) ein Kräftepaar, welches ihn weiter umkippt; man nennt diese Größen Aufrichtungsmoment bezw. Kippungsmoment. Man kann die beiden Fälle dadurch charakterisieren, daß man den Schnittpunkt M von AA' mit der ursprünglichen Schwerlinie, das sogen. Metazentrum, einführt und sagt: Das Gleichgewicht ist stabil, wenn der Schwerpunkt unter dem Metazentrum, labil, wenn er über ihm liegt, indifferent, wenn beide Punkte zusammenfallen.



Figur 316.



Figur 317.

Für die Praxis kommt es nicht nur auf die Existenz des stabilen Gleichgewichts an, sondern auch auf den Grad der Stabilität, also auf das, was man bei stehenden Körpern die Standfestigkeit nennt (siehe Artikel „Statik", p. 275). Sie wird durch das Aufrichtungsmoment gemessen und hängt, wie man einsieht, von zahlreichen Größen ab, nämlich von Gestalt und Massenverteilung des schwimmenden Körpers, der Tiefe des Eintauchens u. s. w. Vereinfacht wird die bezügliche Formel für Körper, deren Querschnitt gleichförmig ist, wie es bei Schiffen (von den Enden abgesehen) im wesentlichen der Fall ist. Ist alsdann $BB'C$ der ganze, ODD' und OEE' der bei der Neigung um den Winkel φ aufgetauchte bezw. untergetauchte Querschnitt, sind ferner S, F, G die bezüglichen Schwerpunkte, $e = SA$ der Abstand zwischen Schwerpunkt und ursprünglichem Angriffspunkt des Auftriebs, a der horizontale Abstand zwischen F und G, ist endlich A' die neue Lage von A, M das Metazentrum, F der ursprünglich eingetaucht gewesene, f der durch die Neigung neu eingetauchte Querschnitt und W das Gewicht des Schiffes (nautisch Deplacement), so kann man die Stabilität

$$\Sigma = W \cdot SM \cdot \sin\varphi = W\left(\frac{fa}{F} + e\sin\varphi\right) \tag{21}$$

setzen; bei kleinem Neigungswinkel wird einfacher, wenn b die Schiffsbreite im Wasserniveau ist,

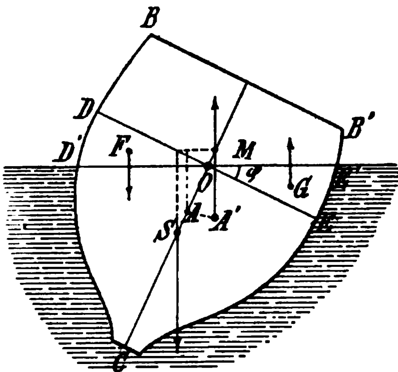
$$\Sigma = W\varphi\left(\frac{b^3}{12\,F} + e\right) \quad , \tag{22}$$

so daß also die Stabilität desto größer ist, je größer das Gewicht, je breiter das Schiff und je tiefer sein Schwerpunkt, bei gleicher Tiefe des Eintauchens, gelegen ist; liegt S über A, ist also ε negativ, so findet Stabilität nur noch bis zum Grenzwert $\varepsilon = b^3/12\,F$ statt.

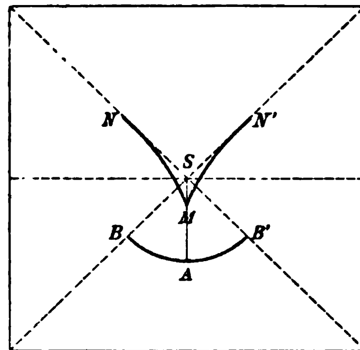
Die Entfernung zwischen Schwerpunkt und Metazentrum heißt **metazentrische Höhe**; sie läßt sich, z. B. auf Schiffen, auf sehr einfache Weise ermitteln, indem eine schwere Masse w von einem Rande des Verdecks nach dem anderen oder auch um eine beliebige Querstrecke b versetzt und die dabei erfolgende Winkeländerung φ beobachtet wird, letzteres mit Hilfe eines Klinometers, d. h. einer an einem Faden von der Länge l herabhängenden Lotes, dessen Einstellungsänderung s an einer in Millimeter geteilten Skala abgelesen wird. Es wird dann angenähert

$$(23) \qquad H = \frac{w}{W}\,\frac{b}{\varphi} = \frac{w}{W}\cdot\frac{b\,s}{f} \quad ;$$

die Abweichung des Winkels von seinem Tangens sowie ein meist sehr kleines Glied, das von der Entfernung des Schwerpunkts von der Ebene des Verdecks abhängt, ist dabei vernachlässigt. Die metazentrische Höhe großer Fahrzeuge



Figur 318.



Figur 319.

beträgt gewöhnlich ein oder einige Meter, sie und damit die Stabilität ändert sich übrigens mit der Kippung. Die Kurve, die dabei das Metazentrum beschreibt, heißt die **metazentrische Evolute**. Um von ihr eine Vorstellung zu geben, sei das Beispiel eines quadratischen Brettes gewählt, das mit vertikaler Ebene in einer Flüssigkeit von doppelter Dichte schwimmt, so daß es halb eintaucht; liegt eine Kante a oben, so ist der Mittelpunkt des Auftriebs in A, liegt die eine oder andere der jene Kante begrenzenden Ecken oben, so liegt er in B bezw. B', und die Kurve BAB' ist eine Parabel vom Parameter $\frac{1}{3}a$; gleichzeitig beschreibt das Metazentrum die Kurve NMN', es ist offenbar die Einhüllende der Auftriebslinien, also die Evolute der Parabel, wobei $AM = \frac{1}{6}a$ ist; da der Schwerpunkt in S liegt, ist das Gleichgewicht in der Kantenstellung labil, in jeder der beiden Eckstellungen aber stabil, und die metazentrische Höhe ist hier $\frac{1}{6}\sqrt{2}\,a$.

Die **Stabilität eines Schiffes** wird gewöhnlich so eingerichtet, daß sie für kleine Schwankungen nur gering ist; alsdann ist nämlich die Schwingungsdauer groß, also der Gang ruhig. Für größere Kippungen wird sie dann, um Gefahren zu vermeiden, größer; eine Gefahr kann dann nur infolge besonderer Umstände eintreten, z. B. durch Querwellen von der freien Periode der Schiffsschwankungen. Übrigens ist noch zu unterscheiden zwischen der statischen und der dynamischen Stabilität; jene wird durch das Aufrichtungsmoment, diese durch

die Aufrichtungs- oder Kippungsarbeit gemessen; die letztere ist offenbar das Flächenintegral der ersteren.

Bisher ist nur von Querschwankungen, d. h. Neigungen um eine Längsachse, die Rede gewesen; bei Schiffen nennt man diese Schwankung Rollen; die entsprechende Längsschwankung heißt Stampfen. Man muß also auch zwischen transversalem und longitudinalem Metazentrum unterscheiden (letzteres liegt meist sehr viel höher), und man erhält nunmehr statt der Auftriebskurve eine Fläche, die Auftriebsfläche, und statt der metazentrischen Evolute zwei derartige Kurven. In welcher Weise sich alsdann die Stabilitätsfragen komplizieren, kann hier nicht verfolgt werden.

Die Lehre vom Metazentrum ist zwar noch heute in fast allgemeinem Gebrauch in der Praxis; nichtsdestoweniger kann sie oder doch ihre Fundierung nach den Untersuchungen von DUHAMEL, DUHEM u. A. keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit mehr erheben. DUHAMEL hat nämlich gezeigt, daß das Gleichgewicht unter Umständen auch dann noch stabil sein kann, wenn der Schwerpunkt über dem Auftriebszentrum liegt, und daß man mit dem Metazentrum schlechthin nicht auskommt; er hat dann einen neuen Punkt, das kleine Metazentrum, eingeführt, der die Rolle des bisherigen übernehmen sollte, und, kurz gesagt, der Endpunkt des kleineren der beiden Hauptkrümmungsradien der Auftriebsfläche ist. Weiter verallgemeinert wurde das Problem bald darauf von JORDAN, CLEBSCH, GUYOU sowie von technischer Seite; jedoch sind die betreffenden Entwickelungen ihrerseits nicht einwandfrei. DUHEM hat daher das Problem wieder aufgenommen und auf alleiniger Grundlage des Satzes, daß für einen Minimalwert des Potentials immer Stabilität herrsche, aufgebaut. Die Rechnung läßt sich ihrer Komplikation wegen nicht im Auszuge wiedergeben; es muß genügen anzuführen, daß die allgemeinste Bedingung sich nicht durch einen einfachen charakteristischen Punkt ausdrücken läßt, daß aber bei gewissen Voraussetzungen das kleine Metazentrum und — wie hinzugefügt werden möge — in besonderen Fällen, die in der Praxis häufig vorkommen, auch das alte Metazentrum benutzt werden darf. Schließlich sei erwähnt, daß sich besondere Betrachtungen, die zu interessanten Resultaten führen, nötig machen für den Fall — der mehr oder weniger doch stets realisiert ist —, daß im Innern des Körpers ein flüssiger oder gasförmiger, beweglicher Ballast vorhanden ist, sowie in dem weiteren Falle, daß der Körper sich an der Grenze zweier Flüssigkeiten befindet.

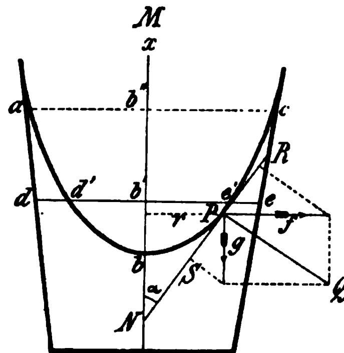
DUHEM hat in späteren Arbeiten die Frage noch schärfer analysiert und die Aufgabe, die zunächst nicht zusammenfallenden hinreichenden und notwendigen Bedingungen zur Koinzidenz zu bringen, gelöst; dabei werden ganz allgemein alle drei Verschiebungen und alle drei Drehungen des Körpers in Betracht gezogen. Übrigens hat APPELL gezeigt, daß man gewisse hierher gehörige Fragen auch elementar geometrisch behandeln kann; und SCHÜLEN hat das Problem in didaktische Form gebracht, wobei er nicht nur die Stabilität, sondern auch die Arbeitsleistung untersucht und die Ergebnisse durch einfache Versuche mit Modellen aus Holz, die auf Wasser, Äther oder Quecksilber schwimmen, verifiziert; es sei beispielsweise erwähnt, daß ein Würfel stabil schwimmt mit vier senkrechten Kanten, wenn seine Dichte entweder zwischen 0 und 0,211 oder zwischen 0,789 und 1 von der der Flüssigkeit liegt.[1]

[1] Das Metazentrum wurde durch BOUGUER (1740), das kleine Metazentrum durch DUHAMEL (1845) eingeführt. — A. BRAVAIS, Thèse (Lyon). Paris 1840. — C. JORDAN, Ann. di math. (2) **1.** 170. 1867. — A. CLEBSCH, CRELLEs Journ. **57.** 149. 860. — E. W. MOSELEY, Trans. Roy. Soc. 1850. — E. GUYOU, Rev. mar. 1879. p. 682. — P. DUHEM, Journ. de. math. (5) **1.** 91. 1895; **3.** 389. 1897; Soc. de phys. Bord. 1897; C. R. **129.** 879. 1899 (in der ersten Abhandlung findet man weitere Literatur). — P. APPELL, C. R. **129.** 880. 1899. — G. SCHÜLEN, Ztschr. f. math. u. nat. Unt. **32.** **32.** **33.** 1900/02. — [2] F. POSKE, Ztschr. f. phys. Unt. **6.** 273. 1893. — A. KURZ, Ztschr. f. Math. u. Phys. **38.** 371. 1893. — H. HARTL, Ztschr. f. phys. Unt. **8.** 93. 1895; **9.** 113. 1896.

Didaktisches. Für Unterrichtszwecke sind mehrfach besondere Darlegungen, Versuchsanordnungen u. s. w. ausgearbeitet worden; es seien hier Aufsätze von POSKE, KURZ und HARTL[2] erwähnt; namentlich sei auf die Apparate des letzteren hingewiesen: Präzisionsbodendruckapparat mit stetiger, selbsttätiger Anzeige der Druckhöhe und des Bodendrucks, Apparat zum Nachweis der Gesetze des Flüssigkeitsdrucks und Schwimmer zur Erläuterung der Schwimmbedingungen.

3. Gleichgewichtsfiguren rotierender Flüssigkeiten.

Rotation im Gefäß. Befindet sich ein Körper im Zustand einer gleichförmigen Rotation um eine vertikale Achse, z. B. um die geometrische Achse, so kann man von der Bewegung absehen und die Erscheinung als eine Gleichgewichtserscheinung behandeln, wenn man zur Schwerkraft noch die Zentrifugalkraft (p. 338) hinzufügt. Das ist also ein Fall, in dem nicht ausschließlich Vertikalkräfte wirken, und die Niveauflächen, also auch die Oberfläche der Flüssigkeit, werden daher nicht horizontale Ebenen sein. Um die Oberflächengestalt für eine Flüssigkeitsmasse, welche die Form eines Rotationskörpers hat, zu berechnen, genügt es, einen axialen Vertikalschnitt (Figur 320) zu betrachten und in diesem die Grenzkurve abc zu bestimmen. Nun wirken in irgend einem Punkte P der Kurve, dessen Achsenabstand r und in dem der Winkel der Tangente mit der Achse $MNR = \alpha$ ist, die Kraft g vertikal nach unten und die Fliehkraft $f = w^2 r$ (w Winkelgeschwindigkeit) horizontal nach außen; ihre Resultante muß, um dem inneren Flüssigkeitsdruck das Gleichgewicht zu halten, normal zur Tangente nach innen in der Richtung PQ wirken; ihre Komponenten PS und PR in der Richtung der Tangente müssen sich also aufheben. Hieraus ergibt sich



Figur 320.

$$w^2 r \sin\alpha = g \cos\alpha \quad ,$$

also

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{g}{w^2 r} \quad . \tag{24}$$

Diese Gleichung charakterisiert die durch

$$r^2 = \frac{2g}{w^2} x \tag{25}$$

x (Vertikalkoordinate) dargestellte Parabel; die Oberfläche der Flüssigkeit ist also ein Rotationsparaboloid. Ist ferner de das ursprüngliche Niveau der Flüssigkeit, so muß das gehobene Flüssigkeitsvolumen, welches in unserem Schnitt durch die beiden Flächen add' und cee' sich darstellt, gleich dem Hohlraum, dessen Schnitt $d'be'$ ist, sein. Für ein zylindrisches Gefäß ergibt sich hieraus die interessante Beziehung, daß die Senkung des tiefsten Punktes gerade gleich der Hebung der höchsten ist (im Falle der Figur ist bb' nicht gleich $b'b'$). Man kann auch das Potential benutzen, und erhält dann, da das Potential der Schwere $U_1 = gz$, das der Zentrifugalkomponenten ($X_2 = w^2 x$ und $Y_2 = w^2 y$) aber $U_2 = \frac{1}{2} w^2 (x^2 + y^2)$ ist (w Winkelgeschwindigkeit), das gesamte Potential

$$U = U_1 + U_2 = gz + \tfrac{1}{2} w^2 (x^2 + y^2) \quad , \tag{26}$$

so daß man für die Oberfläche, für welche doch $U = \text{const}$ sein muß,

$$z = -\frac{w^2}{2g}(x^2 + y^2) + \text{const} \tag{27}$$

erhält, d. h. ein mit dem Scheitel nach unten gekehrtes Rotationsparaboloid.

Befinden sich mehrere Flüssigkeiten, übereinander geschichtet, in einem Gefäß, und wird die gleichförmige Rotation eingeleitet, so ordnen sich dieselben von außen nach innen an, derart, daß die schwerste Flüssigkeit zu äußerst, die leichteste zu innerst sich befindet, und die Grenzflächen, soweit es die Wände des Gefäßes erlauben, Rotationsparaboloide sind. Alle die angeführten Erscheinungen lassen sich durch Aufsetzen der Gefäße auf die Schwungmaschine (siehe Artikel „Dynamik") experimentell verfolgen.

Ein anderer, hierher gehöriger Fall ist der, wo ein Gefäß mit Flüssigkeit um eine horizontale, außerhalb gelegene Achse derart rotiert, daß sein Boden stets mehr oder weniger horizontal bleibt (wie z. B. bei gewissen Wasserrädern). Die Flüssigkeitsoberfläche ist dann stets ein Teil einer Zylinderfläche mit kreisbogenförmigem Querschnitt.

Gravitierende Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit auf irgend eine Weise der Schwere entzogen und bloß ihrer eignen Anziehung nach dem NEWTONschen Gesetz unterworfen, was bei den Weltkörpern, soweit sie flüssig waren oder sind, der Fall ist, sich aber auch künstlich z. B. mit Öltropfen in einer gleich schweren Wasser–Alkoholmischung verwirklichen läßt, so handelt es sich um die Ermittelung nicht nur eines Teiles, sondern ihrer gesamten Oberfläche, und somit schließlich um Ermittelung ihrer Gestalt; d. h. es ist zu fragen: Welches sind die Gestalten, welche, der Flüssigkeit ursprünglich gegeben, Bestand haben, wenn die Flüssigkeit gleichförmig und mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit rotiert? Tatsächlich wird ja eine dieser Gleichgewichtsgestalten erst nach begonnener Rotation sich allmählich herstellen; man muß aber die Aufgabe in der obigen Weise fassen, um sie hydrostatisch behandeln zu können; und selbst in dieser Fassung kann man es nur nach der Methode des Probierens, d. h. indem man eine bestimmte Gestalt annimmt und frägt, ob und unter welchen Umständen sie Gleichgewichtsfigur sein kann.[1]

Es liegt nahe, mit dem Ellipsoid die Probe zu machen. Die überall gleiche Dichte sei ϱ, die Gravitationskonstante, d. h. die Anziehung, welche zwei Teilchen der Flüssigkeit je von der Masse 1 im Abstand 1 aufeinander ausüben, sei ε, die Halbachsen seien $a\,b\,c$, w die Winkelgeschwindigkeit, C eine Konstante, s eine Integrationsvariable und zur Abkürzung

$$W = \sqrt{\left(1 + \frac{s}{a^2}\right)\left(1 + \frac{s}{b^2}\right)\left(1 + \frac{s}{c^2}\right)} \tag{28}$$

gesetzt. Dann ist das Potential des Ellipsoids auf einen seiner eigenen Punkte

$$U_1 = \pi\,\varepsilon\,\varrho \int_0^\infty \left(1 - \frac{x^2}{a^2 + s} - \frac{y^2}{b^2 + s} - \frac{z^2}{c^2 + s}\right)\frac{ds}{W},$$

ferner das Potential der Zentrifugalkräfte wie oben $U_2 = \frac{1}{2} w^2 (x^2 + y^2)$, wenn die z-Achse Drehungsachse ist. Also wird die Oberflächengleichung

[1] Die Theorie der Gleichgewichtsfiguren wurde namentlich ausgeführt durch CLAIRAUT in dem Buche „Théorie de la figure de la terre", Paris 1743 (Neue Ausg. 1808), durch LAGRANGE (in verschiedenen seiner Schriften) und durch JACOBI (s. unten).

$$\left(\int_0^\infty \frac{ds}{(a^2+s)W} - \frac{w^2}{2\pi\varepsilon\varrho}\right)x^2 + \left(\int_0^\infty \frac{ds}{(b^2+s)W} - \frac{w^2}{2\pi\varepsilon\varrho}\right)y^2$$

$$+\left(\int_0^\infty \frac{ds}{(c^2+s)W}\right)z^2 = \int_0^\infty \frac{ds}{W} - C \quad .$$

Soll diese Gleichung mit der Ellipsoidgleichung

(29) $$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

übereinstimmen, so müssen die Koeffizienten von x^2, y^2, z^2 für sich übereinstimmen. Man erhält also drei Gleichungen, und aus diesen durch Elimination von C und nach einigen Umformungen die beiden Gleichungen

(30) $$(b^2 - a^2)\left\{\int_0^\infty \frac{ds}{\left(1+\frac{s}{a^2}\right)\left(1+\frac{s}{b^2}\right)W} - \int_0^\infty \frac{ds}{\left(1+\frac{s}{c^2}\right)W}\right\} = 0$$

(31) $$\frac{w^2}{2\pi\varepsilon\varrho} = \frac{a^2-c^2}{a^4c^2}\int_0^\infty \frac{s\,ds}{\left(1+\frac{s}{a^2}\right)\left(1+\frac{s}{c^2}\right)W} = \frac{b^2-c^2}{b^4c^2}\int_0^\infty \frac{s\,ds}{\left(1+\frac{s}{b^2}\right)\left(1+\frac{s}{c^2}\right)W} \quad .$$

Die Gleichung (30) wird offenbar am einfachsten durch die Annahme $b^2 = a^2$ befriedigt, und da hiermit aus (31) sich

(32) $$\frac{w^2}{2\pi\varepsilon\varrho} = \frac{a^2-c^2}{a^4c^2}\int_0^\infty \frac{s\,ds}{\left(1+\frac{s}{a^2}\right)^2\left(1+\frac{s}{c^2}\right)^{1/2}} \quad ,$$

also ein reelles w ergibt, so gibt es in der Tat Rotationsellipsoide, die mit der Figurachse als Drehungsachse der Flüssigkeit, Gleichgewichtsfiguren sind, und zwar sind es notwendig abgeplattete, da w nur für $a > c$ reell wird. Führt man die „quadratische Abplattung" λ [1] und andere Abkürzungen durch die Gleichungen

(33) $$u = \frac{s}{c^2} \quad , \quad \sqrt{\frac{a^2-c^2}{c^2}} = \lambda \quad , \quad v = \frac{w^2}{2\pi\varepsilon\varrho}$$

ein, so erhält man

$$v = \lambda^2\int_0^\infty \frac{u\,du}{(1+\lambda^2+u^2)(1+u)^{1/2}} = \frac{3+\lambda^2}{\lambda^3}\left(\operatorname{arc\,tg}\lambda - \frac{3\lambda}{3+\lambda^2}\right)$$

oder auch noch einfacher

(34) $$v = \frac{(3+\lambda^2)\operatorname{arc\,tg}\lambda - 3\lambda}{\lambda^3} \quad .$$

Aus dieser Gleichung kann man mittels des graphischen Verfahrens die einem gegebenen v, also nach der dritten Gleichung (33) einer gegebenen Winkel-

[1] „Quadratische Abplattung" im Gegensatz zu der schlechthin als „Abplattung" bezeichneten „linearen Abplattung" $\lambda' = (a-c)/c$; für kleine Abplattungen wird $\lambda^2 = (a-c)(a+c)/c^2 = 2(a-c)/c$, also $\lambda' = \lambda^2/2$; s. w. u.

geschwindigkeit entsprechenden Abplattungen, d. h. Gestalten der Rotationsellipsoide bestimmen. Das Ergebnis ist folgendes: Zwischen den Grenzen $v = 0$ und $v_{max} = 0{,}2246$, d. h. bis zu einer Winkelgeschwindigkeit $w_{max} = \sqrt{0{,}4492\,\pi\,\varepsilon\,\varrho}$ gibt es zwei verschiedene Rotationsellipsoide als Gleichgewichtsfiguren; für $w = 0$, d. h. sehr kleine Winkelgeschwindigkeit ist das eine nahezu eine Kugel, das andere nahezu eine kreisförmige Scheibe; mit wachsendem w nimmt die Abplattung der Kugel zu, die der Scheibe ab, und für $w = w_{max}$ werden sie identisch, und die Abplattung $\lambda = 2{,}5293$. Bei größerer Winkelgeschwindigkeit endlich kann kein Rotationsellipsoid Gleichgewichtsfigur sein.[1] Das Rotationsellipsoid als Gleichgewichtsfigur wird meist als MACLAURINsches Ellipsoid, das wenig abgeplattete auch als MACLAURINsches Sphäroid bezeichnet.

Die Gleichung (30) zeigt, da ihre linke Seite außer dem Faktor $b^2 - a^2$ noch einen zweiten enthält, die Möglichkeit, daß auch für $b \gtrless a$ eine Lösung existiere, d. h. daß auch ein dreiachsiges Ellipsoid Gleichgewichtsfigur sei. Setzt man wieder $s/c^2 = u$ und führt die neuen Zeichen s und t für die Achsenverhältnisse $s = c^2/b^2$, $t = c^2/a^2$ ein, so kann man aus den Gleichungen (30) und (31) Gleichungen ableiten, deren erste in der Tat durch ein dreiachsiges Ellipsoid, aber auch nur durch eines erfüllt wird, falls nur die kleinste Achse die Drehungsachse ist, und falls nicht nur $s < 1$ und $t < 1$, sondern sogar $s + t < 1$ ist. Die zweite der neuen Gleichungen lehrt dann wieder, daß die konstatierte Existenz auf gewisse Grenzen von w beschränkt ist, und zwar kann ein dreiachsiges Ellipsoid nur Gleichgewichtsfigur sein, wenn $v < 0{,}1871$, also die Winkelgeschwindigkeit kleiner als $\sqrt{0{,}1871 \cdot 2\,\pi\,\varepsilon\,\varrho}$ ist. Ist sie sehr klein, so ist $s = 1$ und $t = 0$, d. h. die kleinere der äquatorialen Achsen gleich der Drehungsachse, die größere sehr lang, die Figur ist also ein Kreiszylinder, der sich um seine senkrecht zur Figurachse gelegte Mittellinie dreht. Nimmt die Geschwindigkeit zu, so wird die kleinere äquatoriale Achse größer, die große kleiner, und für $v = v_{max}$ sind sie einander gleich und das Ellipsoid mit einem der beiden diesem v entsprechenden Rotationsellipsoide identisch geworden. Das dreiachsige Gleichgewichtsellipsoid heißt nach seinem Entdecker das JACOBIsche Ellipsoid.[2]

Endlich hat MATTHIESSEN[3] gezeigt, daß es zwischen $v = 0$ und $v = 0{,}5$ noch zwei Zylinder, deren Achse die Drehungsachse ist, gibt, nämlich einen mit kreisförmigem und einen mit elliptischem Querschnitt; zwischen $v = 0{,}5$ und $v = 1$ dagegen nur den ersteren; unter Umständen kann der Zylinder auch hohl sein.

Das Gesamtergebnis lautet also: bis zu $v = 0{,}1871$ gibt es drei Ellipsoide als Gleichgewichtsfiguren, zwei Rotations- und ein dreiachsiges, und außerdem zwei Zylinder; von $v = 0{,}1871$ bis $v = 0{,}2246$ gibt es nur noch zwei, beides Rotationsellipsoide und die beiden Zylinder; für $v = 0{,}2246$ gibt es nur noch ein Rotationsellipsoid (Abplattung $\lambda = 2{,}52293$) und die beiden Zylinder; für noch größere Drehgeschwindigkeiten kann kein Ellipsoid, sondern nur noch die beiden Zylinder, für $v = 0{,}5$ sogar nur noch der Kreiszylinder und für $v = 1$ auch dieser nicht mehr Gleichgewichtsfigur sein.

Die abgeleiteten Formeln müssen zum Zwecke der numerischen Berechnung noch auf eine geeignete Gestalt gebracht werden, wobei es sich mit Rücksicht

---

[1] Das Rotationsellipsoid als Gleichgewichtsfigur fand MACLAURIN (Treatise on fluctions, London 1742, also schon vor CLAIRAUTS Schrift). Eine Tabelle, welche die Beziehungen zwischen λ und w darstellt, sehe man bei THOMSON und TAIT, Handbuch der theoretischen Physik **2**. 318 (s. auch oben im Text w. u). — [2] C. G. J. JACOBI, POGG. Ann. **33**. 229. 1834; ferner ist zu verweisen auf LIOUVILLE, Journ. de l'école polyt. **23**. 289. 1835; C. O. MEYER, CRELLES Journ. **24**. 44. 1842, und TODHUNTER, Proc. Roy. Soc. Lond. **19**. 42. 1870—71. — [3] MATTHIESSEN, Über die Gleichgewichtsfiguren rotierender Flüssigkeiten. Kiel 1857. — Weitere Untersuchungen des Verfassers Kiel 1860; Ztschr. f. Math. u. Phys. **16**. 290. 1871, und **28**. 31. 1883.

auf den transzendentalen Charakter der Formeln naturgemäß um angenäherte Verfahren handeln wird. Nach der einfachsten Formel für das Rotationsellipsoid

$$v = \frac{4}{15}\frac{e^2}{1-e^2} - \frac{8}{35}\frac{e^4}{(1-e^2)^2} + \dots$$

haben THOMSON und TAIT (2. 318) zusammengehörige Werte berechnet, die freilich mit wachsendem e rasch ungenau und sogar unrichtig werden:

$$e = 0{,}1 \quad 0{,}2 \quad 0{,}3 \quad 0{,}4 \quad 0{,}5 \quad ,$$

$$v = 0{,}0027 \quad 0{,}0107 \quad 0{,}0243 \quad 0{,}0486 \quad 0{,}0690 \quad .$$

Weitergehende solche Formeln hat zuerst KOSTKA[1] abgeleitet, und zwar für kleine Werte von v, also für die drei Figuren $C/A = C/B =$ nahezu 1 (Sphäroid), $C/A = C/B =$ nahezu 0 (Scheibe) und $C/A =$ nahezu 0, $C/B =$ nahezu 1 (JACOBIsches Grenzellipsoid). Im ersten Falle ergibt sich, wenn

$$\frac{C}{A} = \frac{C}{B} = \cos\alpha \quad (\alpha \text{ nahezu null})$$

gesetzt wird,

$$v = \frac{\alpha(3 + \operatorname{tg}^2\alpha) - 3\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}^3\alpha} \quad ;$$

dies gibt, wenn zur Abkürzung

$$u = \tfrac{15}{4} v$$

gesetzt wird, in erster Annäherung:

$$\operatorname{tg}^2\alpha = \frac{u}{1 - \frac{6}{7}u} \quad ,$$

in zweiter:

$$\operatorname{tg}^2\alpha = \frac{u + \frac{1}{49}u^3 + 0{,}0289\,u^4 + 0{,}057\,u^5}{1 - \frac{6}{7}(u + \frac{1}{49}u^3 + 0{,}0289\,u^4 + 0{,}057\,u^5)} \quad ,$$

und das Achsenverhältnis:

$$\frac{A}{C} = \frac{B}{C} = \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\alpha} = 1 + \operatorname{tg}^2\alpha\frac{\alpha}{2} - \frac{1}{8}\operatorname{tg}^4\alpha + \frac{1}{16}\operatorname{tg}^6\alpha - \frac{5}{128}\operatorname{tg}^8\alpha \quad .$$

Im zweiten Falle, wo α nahezu $\pi/2$ ist, findet sich

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\pi}{2v} - \frac{8}{\pi} - 3{,}485\frac{2v}{\pi} \quad ,$$

$$\frac{A}{C} = \frac{B}{C} = \operatorname{tg}\alpha + \frac{1}{2}\operatorname{ctg}\alpha = \frac{\pi}{2v} - \frac{8}{\pi} - 2{,}485\frac{2v}{\pi} \quad .$$

Im dritten Falle muß man gewisse Exponentialfunktionen angenähert ermitteln und durch diese die Achsenverhältnisse ausdrücken.

In etwas anderer Weise geht DARWIN[2] vor, um die JACOBIschen Ellipsoide auszurechnen; seine Bezeichnungen sind folgende: Halbachsen a, b, c,

$$b = a\cos\beta \quad , \qquad c = a\cos\gamma \quad , \qquad \sqrt{\frac{a^2-b^2}{a^2-c^2}} = \sin\alpha \quad ,$$

$$F = \int_0^\gamma \frac{d\gamma}{\sqrt{1-\sin^2\alpha\sin^2\gamma}} \quad , \qquad E = \int_0^\gamma \sqrt{1-\sin^2\alpha\sin^2\gamma}\,d\gamma \quad ,$$

$$l^3 = abc = a^3\cos\beta\cos\gamma \quad , \qquad \operatorname{tg}\zeta = \sin\alpha\operatorname{tg}\beta\cos\gamma \quad , \qquad \operatorname{tg}\delta = \sin\beta \quad .$$

[1] KOSTKA, Berl. Mon. Ber. 1870. p. 116. — Vgl. auch C. O. MEYER, CRELLES Journ. 24. 44. — [2] G. H. DARWIN, Proc. Roy. Soc. 41. 319. 1886.

Dann gelten die folgenden Gleichungen:

1. $E \sec^2 \alpha \sec^2 \zeta - (2F - E) - \sec^2 \alpha \sec^2 \delta \operatorname{tg} \zeta = 0$,

2. $\frac{w^2}{4\pi} = \operatorname{ctg} \beta \operatorname{cosec} \beta \operatorname{ctg} \gamma (F - E) + \operatorname{ctg}^2 \gamma \cos \beta \sec^2 \alpha \cdot E - \cos^2 \beta \operatorname{ctg}^2 \gamma \sec^2 \alpha$,

3. Bewegungsmoment:

$$M = \left(\frac{4}{3}\pi\varrho\right)^{3/2} l^5 \frac{1}{5} \sqrt{3} (\sec \beta \sec \gamma)^{2/3} (1 + \cos^2 \beta) \left(\frac{w^2}{4\varrho}\right)^{1/2} = \left(\frac{4}{3}\pi\varrho\right)^{3/2} l^5 \cdot \mu \quad ,$$

4. Kinetische Energie:

$$K = \left(\frac{4}{3}\pi\varrho\right)^2 l^5 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot M \left(\frac{w^2}{4\pi\varrho}\right)^{1/2} = \left(\frac{4}{3}\pi\varrho\right)^2 l^5 \cdot \varkappa \quad ,$$

5. Potentielle Energie:

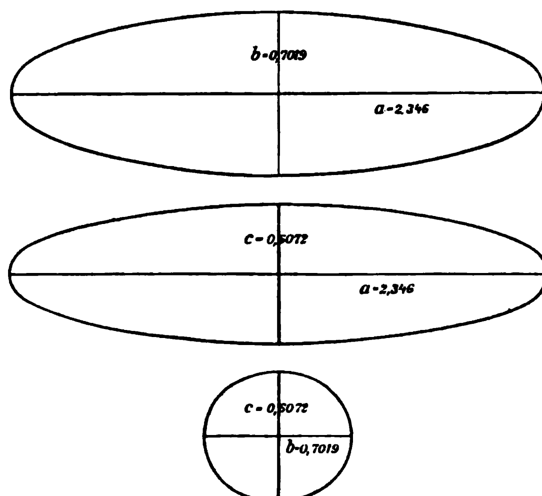
$$K' = \left(\frac{4}{3}\pi\varrho\right)^2 l^5 \cdot \frac{3}{5} \frac{(\cos \beta \cos \gamma)^{1/2}}{\sin \gamma} \cdot F = \left(\frac{4}{3}\pi\varrho\right)^2 l^5 (1 - \varkappa') \quad ,$$

6. Exzentrizitäten:

$$e_1 = \sin \beta \quad , \quad e_2 = \sin \gamma \quad , \quad e_3 = \cos \alpha \sin \gamma \cos \beta \quad .$$

Durch mühsame Rechnungen hat hieraus DARWIN eine Tabelle abgeleitet, aus der hier ein Auszug folgt:

Hilfsmittel					Exzentrizitäten			W.-G.	Moment	Energie	
γ	α		β		e_1	e_2	e_3	ν	μ	kin. ($\varkappa$)	pot. ($\varkappa'$)
$54^1/_3$	0°	0′	0°	0′	0,8127	0,8127	0,000	0,0936	0,3038	0,0805	0,4150
55	17	45	14	15	0,819	0,806	0,246	0,094	0,304	—	—
57	34	45	28	30	0,839	0,784	0,478	0,093	0,306	—	—
60	49	7	40	54	0,8660	0,7500	0,6547	0,0906	0,3134	0,0817	0,4188
65	64	19	54	46	0,9063	0,6807	0,8168	0,0830	0,3407	0,0850	0,4394
70	74	12	64	43	0,9397	0,5991	0,9094	0,0705	0,3920	0,0901	0,4489
75	81	4	72	36	0,9659	0,5014	0,9542	0,0586	0,4809	0,0964	0,4808
80	86	—	79	15	0,9848	0,3684	0,9824	0,0384	0,644	0,1019	0,5334
85	88	50	84	50	0,996	0,228	0,996	0,013	1,016	0,101	0,645
90	90	—	90	—	1,000	0,000	1,000	0,000	∞	0,000	1,000



Figur 321.

Wie man sieht, rotiert das Ellipsoid desto langsamer, je länger es ist, die langen Ellipsoide sind nahezu Rotationsellipsoide, aber mit der Figurachse senkrecht auf der Drehungsachse; die potentielle, und ebenso die totale Energie wächst mit der Länge der Ellipsoids, dagegen ist die kinetische ein Maximum, wenn die Länge etwa das Fünffache des Druchmessers ist. DARWIN gibt einige Abbildungen von Hauptschnitten, eine solche Zeichnung, nämlich die für $\gamma = 75^0$, ist hier beigefügt.

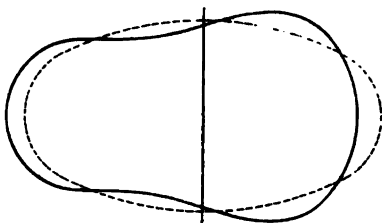
Neuere Untersuchungen. Bis zu einem gewissen Abschluß wurde das Problem schließlich gebracht durch eine bedeutsame Arbeit von POINCARÉ, der dann noch einige kleinere, ergänzende folgten, und deren prinzipieller Inhalt mit vergleichend-kritischen Bemerkungen bald darauf von SCHWARZSCHILD in eine zum Teil veränderte und leichter verständliche Form gebracht worden ist.[1] Es ist unmöglich, die mathematische Entwickelung aus diesen Arbeiten hier wiederzugeben; nur so viel sei gesagt, daß POINCARÉ die Aufgabe löste durch Einführung der sogen. LAMÉschen Funktionen, daß SCHWARZSCHILD diese durch gewisse „Orthogonalfunktionen" ersetzte, die sich aus der Theorie der orthogonalen Substitutionen relativ einfach gewinnen lassen, daß es sich aber bei der Anwendung der allgemeinen Theorie auf spezielle Gleichgewichtsfiguren doch wieder erforderlich machte, auf die LAMÉschen Funktionen zurückzukommen. Auch sei bemerkt, daß sich die Rechnung nur allmählich immer weiter führen läßt, und daß deshalb in den verwickelteren Fällen die Stabilitätsfrage nicht exakt, sondern nur mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit beantwortet werden kann und zum Teil überhaupt offen bleiben muß.

Was nun die Ergebnisse im allgemeinen betrifft, so sei zunächst allgemein hervorgehoben, daß es eine große Anzahl individueller Gleichgewichtsfiguren gibt, von denen immer gewisse eine fortlaufende Reihe bilden; hat man ein Glied einer solchen Reihe, so kann man nach bestimmten Methoden die übrigen finden; hat man eine Reihe, so kann man aus ihr in gewissen Fällen andere ableiten; die Reihen hängen nämlich in gewissen Verzweigungspunkten miteinander zusammen, und von diesen Punkten gehen außer den stabilen auch instabile Reihen aus, so daß man Gelegenheit hat, die Kriterien beider Arten festzustellen. Übrigens ist zu unterscheiden zwischen gewöhnlicher Stabilität, die durch die Reibung der Flüssigkeit allmählich aufgehoben wird, und der von der Reibung unabhängigen säkularen Stabilität; es nimmt deshalb auch die Untersuchung verschiedenen Verlauf, je nachdem man von vornherein reibende oder ideale Flüssigkeiten zugrunde legt, wobei das erstere, entgegen der naheliegenden Vermutung, die Rechnung vereinfacht.

Die Entdeckung des JACOBIschen Ellipsoids erregte deshalb so viel Aufsehen, weil es sich doch um eine Bewegungserscheinung mit axialer Symmetrie handelt, der doch auch eine axiale Symmetrie der Form des rotierenden Körpers entsprechen sollte. Ein Anlaß zu einer Abweichung von dieser Symmetrie, also von der Form eines Rotationskörpers, ist freilich nicht ausdrücklich gegeben; die Genesis liegt ja aber überhaupt außerhalb des Rahmens unseres Problems, das sich nur mit der Stabilität der einmal entstandenen Figuren befaßt. Man kann also beliebige Ursachen für die Entstehung der Asymmetrie einführen, man wird am einfachsten von einem Zufall sprechen, der den Anstoß gibt, und der dann die neue Gleichgewichtsfigur erzeugt. Solcher Figuren hat nun POINCARÉ

[1] H. POINCARÉ, C. R. **100.** 1068. 1885; **102.** 970. 1886; Acta math. **7.** 259. 1885 (Hauptarbeit); Revue gén. des sc. **3.** 809. 1892 (elementare, aber sehr inhaltreiche Darstellung); Figures d'équilibre d'une masse fluide. Paris 1903 (von PONCARÉ gehaltene, von DREYFUS redigierte Vorlesung). — K. SCHWARZSCHILD, Inaug.-Dissert. München 1896; N. Ann. Sternwarte München. **3.** — Über die birnförmige Figur und die Sicherstellung ihrer Stabilität vgl. ferner: H. POINCARÉ, Proc. Roy. Soc. **69.** 148. 1901. — G. H. DARWIN, ibid. **69.** 171. 1901; **71.** 178. 1902.

wiederum zwei neue Scharen aufgefunden, wobei er von dem Umstand ausging, daß zwischen dem größten Bewegungsmoment, das noch einem stabilen JACOBIschen Ellipsoid entspricht, und dem kleinsten, das schon dem stabilen Gleichgewicht zweier isolierter Massen (s. w. u.) entspricht, eine Lücke klafft. Die neuen Formen gehen einerseits aus dem Rotationsellipsoid, andererseits aus dem JACOBIschen hervor, und zwar in der Weise, daß, wenn die Oberfläche durch Längen- und Breitenkreise in Zonen geteilt gedacht wird, diese Zonen abwechselnd hinein- und herausgedrückt werden, wobei natürlich die Berg- und Talflächen sowie ihre Begrenzung je nach der Umdrehungsgeschwindigkeit bestimmt auszuwählen sind. Der einfachste derartige Körper ist birnförmig, wie die Figur 322 andeutet, in der auch das Ellipsoid zu sehen ist, aus dem jener hervorgegangen ist; er ist dreizonig, mit einer Einschnürung in der Mitte und zwei — im allgemeinen ungleichen — Anschwellungen an den Seiten. Eine nähere Untersuchung zeigt nun, daß die meisten dieser Körper nicht streng stabil sind, und es bleibt vielleicht nur der dreizonige übrig, von dem sich die Stabilität freilich auch nicht mathematisch streng beweisen läßt.



Figur 322.

Der obigen Zusammenstellung der möglichen Formen, geordnet nach den Werten der maßgebenden Konstanten, kann man nun eine andere gegenüberstellen, die eine mehr physikalisch-genetische Bedeutung hat, wobei man sich etwa vorstellen kann, daß die Flüssigkeitsmasse allmählich erkaltet, sich zusammenzieht, und deshalb, mit Rücksicht auf die Konstanz des Drehungsmoments, die Drehungsgeschwindigkeit größer wird (die Zylinder bleiben hier außer Betracht): Kugel, schwach, stärker abgeplattetes Rotationsellipsoid, JACOBIsches, erst wenig, dann stärker verlängertes Ellipsoid, und dann der birnförmige Körper mit allmählich stärker werdender Einschnürung.

Zwei und mehr Körper. Die birnförmige Figur legt den Gedanken einer Trennung in zwei Teile nahe und gibt auch schon Anhaltspunkte für die Gestalt der beiden Körper. In der Tat ist das Problem zweier umeinander rotierender Flüssigkeitsmassen, die auf sich selbst und aufeinander anziehend wirken, mehrfach theoretisch behandelt worden, namentlich von DARWIN und POINCARÉ, sowie in einem besonderen Falle von ROCHE und SCHWARZSCHILD. Aus der allgemeinen Untersuchung sei nur angeführt, daß die beiden Massen die Gestalt von Eiern mit den schmalen Enden gegeneinander annehmen, daß diese Eigestalten desto ausgeprägter sind, je näher sich die beiden Körper im Vergleich mit ihren Eigendimensionen befinden, daß sie sich schließlich bei zunehmender Annäherung zu einem hantelähnlichen Körper vereinigen, und daß zwischen dieser Figur und dem JACOBIschen Ellipsoid sowie der birnförmigen POINCARÉschen Figur interessante Beziehungen bestehen. Am typischsten kommt die Eigestalt bei zwei gleichen Massen heraus, bei ungleichen bleibt der massigere der Ellipsoidgestalt näher, der andere erfährt intensivere Verzerrungen. Ferner zeigt sich, daß zwei verschiedene Massen in großer Nähe beieinander nur dann getrennt bestehen bleiben, wenn die kleinere $^1/_{30}$ der größeren übersteigt. DARWIN, der dies fand, rechnete deshalb einen der Grenze nahe gelegenen Fall, Massenverhältnis $1:27$, aus und zeigte, daß die kleinere Masse in einer der Rotationsachse parallelen Ebene tief gefurcht war, also augenscheinlich im Begriff war, in zwei Teile zu zerfallen. — Dagegen können in größerer Entfernung vom Hauptkörper natürlich beliebig kleine Körper stabil sein, und die Untersuchung wird relativ einfach, wenn der Nebenkörper im Sinne mathematischer Größenordnung klein ist gegen den Hauptkörper. Nach ROCHE liegt die Grenze der Möglichkeit da, wo man

die dritte Potenz des Verhältnisses des größten Durchmessers des Nebenkörpers gegen den Abstand vernachlässigen kann. Ist die Distanz sehr groß und mithin nach dem dritten KEPPLERschen Gesetz die Rotationsgeschwindigkeit des Nebenkörpers sehr klein, so existieren zwei ellipsoidische Gleichgewichtsfiguren, von denen die eine nahezu eine Kugel, die andere eine unendlich dünne, nach dem Hauptkörper gerichtete Nadel ist. Verringert sich die Distanz und wächst die Rotationsgeschwindigkeit, so geht die Kugel in ein sich mehr und mehr abplattendes dreiachsiges Ellipsoid über, das um die kleinste Achse rotiert, während die größte dem Hauptkörper zugekehrt ist; das nadelförmige Ellipsoid hingegen verkürzt sich mehr und mehr, und schließlich vereinigen sich beide Reihen in einer Grenzform, über die hinaus keine Gleichgewichtsform mehr möglich ist. Die Stabilitätsverhältnisse dieser Figuren hat alsdann SCHWARZSCHILD analysiert und gefunden, daß die Reihe der weniger abgeplatteten stabil, die Reihe der stärker abgeplatteten instabil ist, und daß sich an die ROCHEschen Ellipsoide keine weiteren stabilen Gleichgewichtsfiguren anschließen.

Weitere Literatur. In bezug auf die sonstigen theoretischen Arbeiten über das vorliegende Thema muß es genügen, auf die Literatur hinzuweisen. Es werden in derselben u. a. behandelt: 1. Der Unterschied zwischen idealen und reibenden Flüssigkeiten, der sich z. B., wie BASSET und BRYAN bewiesen haben, darin zeigt, daß die größte mit Stabilität vereinbare Exzentrizität des MACLAURINschen Ellipsoids bei 0,9529 oder bei 0,8127 liegt, je nachdem es sich um eine ideale oder zähe Flüssigkeit handelt — ein Ergebnis, das freilich mit dem Begriff der Zähigkeit als einer graduellen Eigenschaft nicht zusammenstimmen will. 2. Das Gleichgewicht heterogener Flüssigkeiten, namentlich von Körpern, die aus konzentrischen Schichten aufgebaut sind (Sätze von HAMY und POINCARÉ u. s. w.). 3. Aus naheliegenden Gründen muß es wundernehmen, daß unter den oben aufgeführten Gleichgewichtsfiguren sich der Ring nicht befindet; er ist aber, wie MAXWELL u. A. gezeigt haben, unter gewöhnlichen Umständen sicherlich nicht und wahrscheinlich überhaupt unter keinerlei Umständen eine stabile Gleichgewichtsfigur, er zerfällt vielmehr bei der Rotation in mindestens zwei, eventuell aber in zahlreiche Einzelkörper. Das gilt sowohl bei alleiniger Existenz des Ringes als auch bei Existenz eines Hauptkörpers, um den oder mit dem der Ring als Nebenkörper rotiert. Immerhin ist zu beachten, daß der MATTHIESSENsche Hohlzylinder auch einen Ring darstellt, freilich mit anderem Querschnitt. Auch vergleiche man die Arbeiten von MEINECKE und GUGGENHEIMER über die Frage. 4. Die thermodynamische Theorie der Gleichgewichtsfiguren, von DUHEM im Anschluß an seine allgemeinen Untersuchungen (s. oben) entwickelt und mit denen von THOMSON und TAIT, POINCARÉ u. s. w. verglichen. 5. Die Theorie der stationären und nichtstationären Schwingungen der Gleichgewichtsfiguren; dieses von DIRICHLET und RIEMANN begründete, von DEDEKIND, GREENHILL, LOVE u. A. fortgeführte Gebiet gehört nicht mehr hierher, da es sich hier um wirklich dynamische Verhältnisse handelt; immerhin kann man durch diese Figuren die Reihe der Gleichgewichtsfiguren vervollständigen und erhält dann folgende, von BASSET aufgestellte Reihe: 1. MACLAURINS Sphäroid, 2. JACOBIS Ellipsoid, 3. DEDEKINDS Ellipsoid, 4. das Ellipsoid mit nichtwirbelnder Bewegung, 5. ein Ellipsoid mit Wirbelbewegung von bestimmter Art, 6. RIEMANNS Ellipsoid, bei dem die Bewegung um eine augenblickliche in einer Hauptebene liegende Achse stattfindet; der letzte Fall schließt alle vorhergehenden ein.[1]

---

[1] A. B. BASSET, Proc. Lond. math. Soc. **19.** 46. 1887. — G. H. DARWIN, Proc. Roy. Soc. **42.** 359; Phil. Trans. **178** A. 379. 1887. — A. E. H. LOVE, Phil. Mag. (5) **25.** 40. 1888. — H. POINCARÉ, C. R. **104.** 622. 1887. — M. HAMY, Thèse. Paris 1887. — H. POINCARÉ, C. R. **106.** 1571. 1888. — A. E. H. LOVE, Phil. Mag. (5) **27.** 254. 1889. — M. HAMY, C. R. **110.** 124. 1890. — G. H. BRYAN, Proc. Roy. Soc. **47.** 367. 1890. — E. OEKINGHAUS, Woch. f. Astr. **32.** 369. 382. 1889 (Nachweis, daß ein dreiachsiges Ellipsoid auch dann noch

Anwendung auf die Himmelskörper. Es ist einleuchtend, daß die reiche, im vorstehenden skizzierte Arbeit auf dem Gebiet der Gleichgewichtsfiguren rotierender Flüssigkeitsmassen im wesentlichen gezeitigt worden ist durch den Wunsch, die Verhältnisse der Himmelskörper zu verstehen. In der Tat hat man hierauf weitgehende Anwendung gemacht, dabei aber nur zum Teil Erfolg gehabt, im übrigen aber eingesehen, daß man bei dieser Anwendung überaus vorsichtig zu Werke gehen muß, weil die Verhältnisse vielfach anders liegen oder durch Nebenumstände wesentlich modifiziert werden.

Was zunächst die Erde betrifft, so kann es sich, da deren Gestalt tatsächlich nur wenig von der Kugel abweicht, nur um ein Rotationsellipsoid handeln, und zwar um dasjenige, das sich bei abnehmender Drehgeschwindigkeit der Kugel nähert. Man kann dann v als so klein betrachten, daß die Gleichung (34) durch ein sehr kleines λ befriedigt wird, findet durch Entwickelung des $\operatorname{arc\,tang}\lambda$ die Lösung $\lambda = \frac{1}{2}\sqrt{15\,v}$ und folglich, wenn man in dem Ausdruck (33) für v die für die Erde gültige Gravitationskonstante einführt, $\lambda^2 = \frac{1}{118}$. Für kleine λ ist nun nach der Gleichung (33): $\lambda^2/2 = (a-c)/c$, d. h. die „lineare Abplattung". Dieselbe würde sich hiernach zu $^1/_{232}$ ergeben, gegenüber dem durch die Gradmessungen gefundenen Werte $^1/_{300}$. Die Differenz liegt daran, daß die Dichte als überall gleich angenommen wurde, während sie tatsächlich nach innen zunimmt. Dieser Fall ist nun theoretisch zu verwickelt; man kann aber einen zweiten extremen Fall behandeln, nämlich den, daß die ganze Anziehung vom Mittelpunkt ausgeht; ist dann G die Anziehung für irgend eine festgewählte Entfernung R, z. B. den Polarradius, und r irgend ein Radiusvektor, so ist das Anziehungspotential $U_1 = GR^2/r$ und somit die Oberflächengleichung

$$(35) \qquad \frac{GR^2}{r} + \frac{w^2}{2}(x^2 + y^2) = \text{const} \quad ,$$

woraus sich durch Einführung der Poldistanz φ und unter Annahme kleiner w

$$(36) \qquad r = R\left(1 + \frac{w^2 R}{2\,G}\cos^2\varphi\right) = R\left(1 + \frac{1}{582}\cos^2\varphi\right)$$

findet. In diesem Falle ergibt sich also in der Tat eine zu kleine lineare Abplattung, wie zu erwarten war.

Bei anderen Himmelskörpern ist die Abplattung zum Teil beträchtlich größer, z. B. beim Jupiter $^1/_{17}$, beim Saturn $^1/_9$; es ist dies mit der sehr viel größeren Winkelgeschwindigkeit dieser Planeten im Einklang. Aber auch diese Abplattungen liegen noch sehr weit von der kritischen Grenze des Rotationsellipsoids entfernt, und es scheinen auch keine dieser Grenze nahen Beispiele am Himmel vorhanden zu sein. Dagegen ist neuerdings die Vermutung ausgesprochen worden, daß gewisse veränderliche Fixsterne Jacobische Ellipsoide seien und eben diesem Umstand ihre Veränderlichkeit verdanken; bei manchen stimmen die Periodizitätsverhältnisse hiermit überein, bei anderen nicht, und man wird vielleicht einmal zu der Annahme auch birnförmiger Figuren seine Zuflucht nehmen. — Was die Monde der Planeten betrifft, so sind diese sämtlich von geringerer Masse im Verhältnis zu der ihrer Hauptkörper, als die Darwinsche Grenze zuläßt; bei ihrer Ablösung von den Planeten müssen also unbekannte Einflüsse bezw. Vorgänge mitgespielt haben; immerhin lassen sich, die Existenz

Gleichgewichtsfigur sein kann, wenn es sich um einen Hauptkörper mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit dreht). — A. B. Basset, Proc. Cambr. phil. Soc. **8**. 23. 1893. — G. H. Bryan, ibid. **8**. 51. 1894. — S. Krüger, Inaug.-Diss. Leiden 1896 (mehr rein mathematische Behandlung der ellipsoidalen Gleichgewichtsfigur). — P. Duhem, Journ. de math. (5) **3**. 151. 1897. — J. H. Jeans, Proc. Roy. Soc. **70**. 46. 1902 (Zylinder). — W. Meinecke, Inaug.-Diss. Halle 1905 (Ring mit Zentralkörper). — S. Guggenheimer, Phys. Ztschr. **6**. 206. 1905; Münch. Ber. **35**. 265. 1905.

einmal vorausgesetzt, z. B. für den Erdmond gewisse Verhältnisse seiner Gestalt und Bewegung mit der obigen Lehre in guten Zusammenhang bringen. — Was endlich die Ringe des Saturn betrifft, so können sie nach der Theorie keine zusammenhängenden Gebilde sein, sondern müssen sich längst in Einzelkörper aufgelöst haben; in der Tat haben neuere photometrische Untersuchungen Anhaltspunkte dafür ergeben, daß man es hier mit unzähligen Monden zu tun hat, und angeblich läßt sich sogar die je nach den Umständen verschiedene Drehungsgeschwindigkeit dieser Monde erkennen.

Auch experimentell hat man die in Rede stehenden Erscheinungen nachzuahmen versucht, und zum Teil mit einem gewissen Erfolg. Bringt man einen großen Öltropfen in eine Wasser–Alkoholmischung von gleicher Dichte wie das Öl derart hinein, daß er sich um die durch die Mitte hindurchgehende Drehachse herumlegt, und leitet man nun mittels einer Kurbel die Drehung ein, so erhält man in Übereinstimmung mit der Theorie ein Rotationsellipsoid, dessen Abplattung mit der Drehgeschwindigkeit wächst. Nicht so übereinstimmend mit der obigen Theorie verlaufen die übrigen mit dem Öltropfen zu erzielenden Erscheinungen. Es liegt dies an der Oberflächenspannung und Zähigkeit des Öles, weshalb hinsichtlich des näheren über diese sogen. PLATEAUschen Versuche auf den Artikel „Kapillarität“ zu verweisen ist.

4. Kompressibilität.

Methodik. Bisher wurde auf die Kompressibilität der tropfbaren Flüssigkeiten keine Rücksicht genommen; sie soll jetzt für sich untersucht werden. Daß sie sehr klein ist, geht aus zahllosen alltäglichen Erfahrungen hervor. Es hat deshalb auch besonderer Apparate bedurft, um zu zeigen, daß die wirklichen nicht, wie die idealen Flüssigkeiten der Theorie, völlig inkompressibel sind, und noch exakterer, um diese Kompressibilität mit Genauigkeit zu messen. Bei den älteren Versuchen dieser Art scheiterte man entweder daran, daß die die Flüssigkeit enthaltenden Gefäße infolge des angewandten Druckes zersprangen, oder daran, daß die Flüssigkeit durch die Poren der Gefäßwandung hindurchsickerte — so bei den Versuchen von BACON mit einer Hohlkugel von Blei, bei denen der Mitglieder der Accademia del Cimento in Florenz[1] mit einer silbernen, später sogar stark vergoldeten Hohlkugel; oder endlich daran, daß das Gefäß selbst sich in einer nicht näher zu bestimmenden Weise ausdehnte oder zusammendrückte. Bei den späteren Versuchen wurde daher das Augenmerk wesentlich darauf gerichtet, die Entstehung eines starken einseitigen Druckes auszuschließen.

Exakt konstatiert wurde die Kompressibilität der Flüssigkeiten zuerst von CANTON.[2] Bei seinen ersten Versuchen bestimmte er die Höhe der Quecksilbersäule in einem thermometerähnlichen, aber oben offenen Gefäß, und zwar bei einer bestimmten Temperatur. Dann wurde erhitzt, das infolgedessen völlig mit Quecksilber gefüllte Gefäß oben zugeschmolzen und wieder auf die ursprüngliche Temperatur abgekühlt. Es ergab sich alsdann ein etwas höherer Stand des Quecksilbers. Das konnte nun daran liegen, daß vorher, wo der Luftdruck gewirkt hatte, das Quecksilber etwas zusammengedrückt worden war; es konnte aber auch daran liegen, daß im jetzigen geschlossenen Zustand die Gefäßwand durch den äußeren Luftdruck zusammengedrückt wurde. Als nun aber derselbe Versuch mit Wasser angestellt wurde, ergab sich eine größere Differenz; kam also die Differenz beim Quecksilber zum Teil oder selbst gänzlich auf die zweite Ursache, so konnte doch die Mehrdifferenz bei Wasser nur eine Folge der Kompressibilität sein.

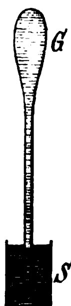
[1] Saggi di naturali esperienze fatte nell'Accademia del Cimento. N. Ediz. Firenze 1841. Abschnitt VI: Esp. int. alla compressione dell'aqua (1692). — [2] CANTON, Phil. Trans. Roy. Soc. 1762. 1764 (auch POGG. Ann. **12.** 39).

Bei seiner zweiten Versuchsreihe ließ CANTON den Luftdruck gleichzeitig innen und außen variieren, indem er das offene Gefäß unter die Glocke einer Luftpumpe brachte; freilich übersah er, daß auch hier eine Korrektion wegen des Glases anzubringen ist. Auch hier zeigte sich eine entschiedene Abnahme des Volumens bei Zunahme des Druckes, und zwar bei verschiedenen Flüssigkeiten eine sehr verschieden starke. Ähnliche Versuche stellte später PERKINS[1] an.

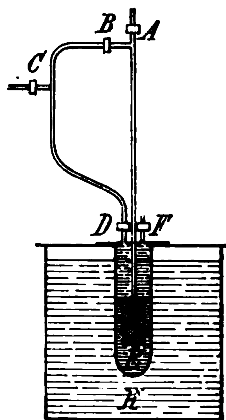
Einen wesentlichen Fortschritt machte OERSTED[2] durch die Konstruktion seines Piezometers (Figur 323). Die zu komprimierende Flüssigkeit befindet sich in dem Glasgefäß G vom Volumen V, reicht eine Strecke weit in die dasselbe fortsetzende enge Röhre hinauf, die nach Volumenteilen (1 Teilstrich $= v$) kalibriert ist, und wird durch einen kurzen Quecksilberfaden abgeschlossen; das kleine Thermometer L dient zur Bestimmung der Temperatur, die graduierte, unten offene, oben geschlossene Röhre K zur Druckmessung. Wird nun die ganze



Figur 323.



Figur 324.



Figur 325.

Vorrichtung in den mit Wasser gefüllten starken Glaszylinder E gebracht und nun durch Hineindrehen der Schraube C ein Druck ausgeübt, der sich bis zu einem solchen von etwa 50 Atmosphären steigern läßt, so erfährt das Gefäß G von innen und außen genau den gleichen Druck, und es gelangt daher die Kompression der Flüssigkeit, wie es scheint, ganz rein zum Ausdruck. Eine Modifikation des Verfahrens besteht darin, daß man (Figur 324) das Gefäß G umkehrt und, mit der Röhre nach unten, ganz mit Flüssigkeit gefüllt in das Schälchen S mit Quecksilber taucht; Thermometer und Druckmesser muß man dann, an einem besonderen Brettchen befestigt, in den Glaszylinder bringen. Bei steigendem Drucke sieht man nun das Quecksilber bei der erstgenannten Anordnung fallen, bei der letztgenannten steigen; die Flüssigkeit in G wird also komprimiert, und zwar, wenn der ursprüngliche Stand beim Teilstrich m war, der jetzige bei n ist, um

$$\frac{(m-n)v}{V+mv}$$

[1] PERKINS, Phil. Trans. Roy. Soc. **72.** 1820 und POGG. Ann. **9.** 547. 1827. — [2] H. CH. OERSTED, Denkschr. k. Dän. Ak. d. Wiss. **9.** 1822; POGG. Ann. **9.** 603. 1827.

in Teilen des ursprünglichen Volumens, gleichzeitig ist das Wasser eine bestimmte Anzahl von Teilstrichen in den Druckmesser eingedrungen, und hieraus ergibt sich der herrschende Druck (s. Artikel „Luftdruck"). Nennt man diesen Druck, in Atmosphären ausgedrückt, P und dividiert hiermit obigen Ausdruck, so erhält man die relative Volumenverminderung durch die Einheit des Druckes, d. h. den sogen. Kompressibilitätskoeffizienten k. Es ist jedoch zu beachten, daß an der so erhaltenen Formel noch eine wesentliche Korrektion anzubringen ist. Obgleich nämlich auf das Gefäß G von innen und von außen derselbe Druck wirkt, erleidet dasselbe doch, entgegen der Annahme OERSTEDS, eine Veränderung. Durch allseitig gleichen Druck wird nämlich ein fester Körper komprimiert, derart, daß er sich selbst ähnlich bleibt, aber alle seine Dimensionen kleiner werden; ist der Körper ein Gefäß, so erfährt folglich auch der Hohlraum desselben eine Verkleinerung, deren Maß der Kompressionskoeffizient k' des Glases ist; ohne diese Fehlerquelle wäre die beobachtete Änderung des Standes entsprechend größer gewesen, und man findet folglich

(37) $$k = k' + \frac{(m - n)v}{P(V + mv)} \quad .$$

Den hiernach sich ergebenden Übelstand, daß man den Koeffizienten des betreffenden Glases kennen muß, um den von Flüssigkeiten zu ermitteln, hat man auf verschiedene Weise zu beseitigen gesucht. COLLADON und STURM[1], die zuerst auf diese Fehlerquelle aufmerksam machten, und die bei ihrem Apparat im übrigen durch manche Verbesserung die Genauigkeit wesentlich erhöhten, versuchten es dadurch, daß sie durch Zugversuche an Glasstäben die Kompressibilität zu ermitteln suchten, was jedoch mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist (s. Artikel „Elastizität"). Andere wiederum dadurch, daß sie in das Gefäß des Piezometers einige Glasstücke brachten und nun einen zweiten Versuch anstellten, um gewissermaßen eine zweite Gleichung zu erhalten und so die Unbekannte k' eliminieren zu können; in Wahrheit ist aber die zweite Gleichung mit der ersten identisch, nur daß, wegen des kleineren V, alle Glieder jener in demselben Verhältnis kleiner sind; man erfährt also auf diese Weise nichts Neues.

Erst REGNAULT[2] ist es gelungen, das Problem im wesentlichen zu lösen. Vermittelst seines Apparats (Figur 325) läßt sich nämlich auf das die Flüssigkeit enthaltende Gefäß ganz nach Willkür entweder nur äußerer oder nur innerer oder gleichzeitig äußerer oder innerer Druck ausüben. Die beiden Fälle, in denen der Druck einseitig ist, setzen freilich voraus, daß das Material des Gefäßes homogen und seine Gestalt von einfacher Regelmäßigkeit sei, Bedingungen, die man am besten durch Metallkugeln oder Metallzylinder mit ebenen oder halbkugeligen Enden, deren innere und äußere Dimensionen genau gemessen sind, erfüllen kann. Die drei genannten Fälle lassen sich mit Hilfe der Hähne A, B, C, D, F verwirklichen, von denen A und F mit der freien Luft, C mit einem mit komprimierter Luft gefüllten Gefäß kommunizieren. Sind A, C, D offen, aber B und F geschlossen, so wird G von außen gedrückt; dies gibt die Kompression des Metalls. Sind A und F geschlossen, B, C und D geöffnet, so findet doppelseitiger Druck statt; es ergibt sich die Differenz der Kompressionen von Metall und Flüssigkeit. Die Kombination beider Versuche führt zur Kenntnis von k. Wenn man schließlich A und D schließt, B und C öffnet, so erhält man nur inneren Druck und kann dies zur Kontrolle der beiden ersten Versuche benutzen. Es sei noch bemerkt, daß der ganze Apparat zur Konstanterhaltung der Temperatur in dem Bade H steht.

---

[1] COLLADON u. STURM, Ann. chim. phys. (2) **36.** 113. 1827; POGG. Ann. **12.** 93. 1828. — [2] V. REGNAULT, Mém. de l'Ac. Franc. **21.** 429. 1847.

Auf der von CANTON, OERSTED und REGNAULT geschaffenen Grundlage ist dann die Methodik der Kompressibilitätsbestimmung von zahlreichen Forschern nach den verschiedensten Richtungen hin weiter ausgebaut und verfeinert worden; hervorzuheben sind die Arbeiten von GRASSI, JAMIN, AMAURY und DESCAMPS, AMAGAT, CAILLETET, QUINCKE, PAGLIANI und VICENTINI, M. SCHUMANN, RÖNTGEN und SCHNEIDER, F. BRAUN, PLAGLIANI und PALAZZO, DE METZ, BOGUSKI, SKINNER, GUGLIELMO, RÖNTGEN sowie RICHARDS und STULL.[1] Dabei handelt es sich um eine ganze Reihe zu lösender Aufgaben. Zunächst ist zwischen drei verschiedenen, zu ermittelnden Größen zu unterscheiden, nämlich in aufsteigender Folge:

a) Die relative scheinbare Kompressibilität, relativ, weil sie auf die des Wassers bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur bezogen wird, scheinbar, weil in ihr die Volumenänderung des die Flüssigkeit enthaltenden Gefäßes noch mit enthalten ist;

b) die scheinbare Kompressibilität, d. h. die in absolutem Maße ausgedrückte, aber von der Gefäßausdehnung ebenfalls noch nicht befreite Kompressibilität;

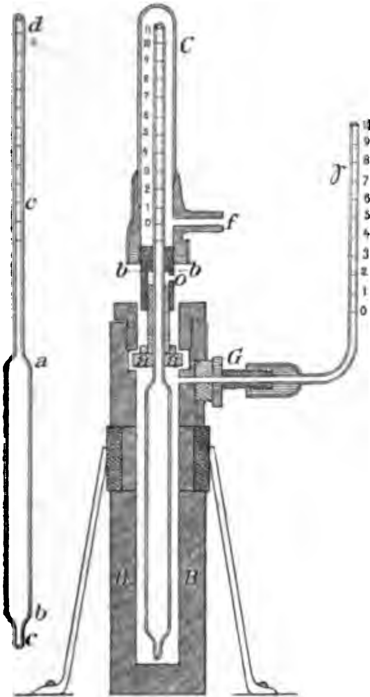
c) die wahre Kompressibilität, mit Elimination der Gefäßausdehnung und Reduktion auf absolutes Maß.

Es ist einleuchtend, daß man bei a) mit den einfachsten Apparaten auskommen wird, bei c) die kompliziertesten nötig haben wird. Insbesondere wird man bei der bezonders von RÖNTGEN und SCHNEIDER ausgearbeiteten Methode a) den sonst erforderlichen voluminösen Druckmessungsapparat ersparen, man kann einfach in den Glaszylinder zwei ganz gleiche Piezometer bringen, und zwar eines mit Wasser, eines mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, wobei ersteres zugleich als Thermometer dienen kann; kennt man die absolute scheinbare Kompressibilität des Wassers, so kann man die der Flüssigkeiten berechnen.

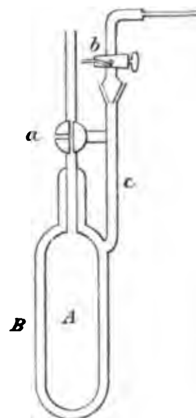
Die Elimination der Gefäßausdehnung ist auf die verschiedenste Weise versucht worden; so bei dem JAMINschen Apparat dadurch, daß das Piezometer in ein Wassergefäß eingetaucht wird, das mit einer gut graduierten, dem Piezometer möglichst gleichen Röhre kommuniziert; das Steigen l' in der Hilfsröhre ist von dem in der Hauptröhre l einfach abzuziehen, so daß $l' - l$ maßgebend für die wahre Kompressibilität wird. Immerhin hat GUILLAUME gezeigt, daß das Resultat noch einer Korrektion bedarf, und er hat die Versuche von AMAURY und DESCAMPS neu berechnet. Auch sei auf eine eingehende Studie von DE METZ hingewiesen, in der die Schwierigkeiten bei der Elimination der Glasausdehnung dargelegt werden. — Der Apparat von BOGUSKI beruht auf folgendem Gedanken: wenn von einer Flüssigkeit, die in einem Gefäß A unter $n + 1$ Atmosphären eingeschlossen ist, ein Volumen V' in einen Behälter B, der unter gewöhnlichem Luftdruck steht, übertritt und sich dabei auf V ausdehnt, so ist $(V - V')\, n\, V$ die Kompressibilität; der hiernach gebaute Apparat wird auch den auftretenden Fehlerquellen gerecht. — DE METZ hat das Piezometerrohr durch Anfügung eines unteren Kapillaransatzes zum Abbrechen und Entleeren versehen und dem JAMINschen Gefäß die zweckmäßige, in Figur 326 wiedergegebene Form gegeben; γ ist

[1] G. GRASSI, Ann. chim. phys. (3) **31**. 438. 1851. — JAMIN, AMAURY u. DESCAMPS, C. R. **66**. 1104. 1868. — E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (5) **11**. 1877. — AMAURY und DESCAMPS, C. R. **68**. 1564. 1869. — L. CAILLETET, ibid. **75**. 77. 1872. — G. QUINCKE, WIED. Ann. **19**. 401. 1883. — S. PAGLIANI u. G. VICENTINI, Nuov. Cim. (3) **16**. 27. 1884. — M. SCHUMANN, WIED. Ann. **31**. 14. 1887. — W. C. RÖNTGEN u. FR. SCHNEIDER, ibid. **29**. 195. 1886; **31**. 1000. 1887; **33**. 644. 1888. — F. BRAUN, Sitz.-Ber. bayr. Akad. d. Wiss. 1886. p. 208; WIED. Ann. **30**. 264. 1887. — S. PAGLIANI u. L. PALAZZO, Atti R. Acc. Torino **19**. 1884. (Gemische von Äthylalkohol und Wasser). — G. DE METZ, WIED. Ann. **41**. 663. 1890; **47**. 706. 1892. — J. BOGUSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **2**. 120. 1888. — S. SKINNER, Phil. Mag. (5) **32**. 79. 1891. — G. GUGLIELMO, Rend. Acc. Linc. (5) **1**. I. Sem. 149. 1892. — W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **45**. 560. 1892. — TH. W. RICHARDS und W. N. STULL, Carnegie-Inst. Wash. 1903; Journ. Amer. chem. Soc. **26**. 399. 1904.

das erwähnte Hilfsrohr. — Weitere Modifikationen betreffen die Verwendbarkeit bei beliebigen Temperaturen und Drucken; jedoch lassen sich diese Einrichtungen nicht auszugsweise beschreiben; erwähnt sei, daß z. B. CAILLETET den Punkt, bis zu welchem das Quecksilber vorgedrungen war, dadurch bestimmte, daß er die Innenwand der engen Röhre vergoldete und nachträglich bestimmte, bis zu welcher Stelle das Gold aufgelöst worden war; ferner den Druck mit dem DESGOFFEschen Manometer (s. oben). — Sodann kommt als unter Umständen sehr wesentliche Fehlerquelle die Kompressionswärme in Betracht, d. h. die bei der Kompression der Flüssigkeit entwickelte Wärmemenge, sie kann, wie RÖNTGEN gezeigt hat, das Resultat um 10 bis 15 % (letzteres z. B. bei Schwefelkohlenstoff) trüben. Um sich von dieser Fehlerquelle frei zu machen, kann man entweder mit der Volumenbestimmung warten, bis die entstandene Temperaturänderung sich bis auf einen kleinen, leicht zu berücksichtigenden Bruchteil ausgeglichen hat;



Figur 326.

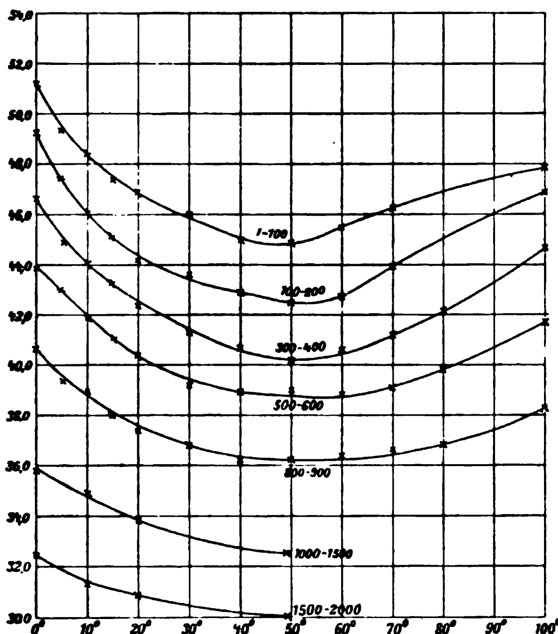


Figur 327.

oder man arbeitet umgekehrt so rasch, daß keine merkliche Wärme zugeführt werden kann, und fügt zu der beobachteten Volumenänderung die aus der bekannten thermodynamischen Formel berechnete, durch die Kompressionswärme verursachte, hinzu. Meist wird sich das erstere Verfahren empfehlen, da es gewöhnlich genügt, einige Minuten verstreichen zu lassen; erscheint auch das noch zu zeitraubend, so wird man den zweiten Weg einschlagen. — Aus ähnlichen Erwägungen ist auch der Apparat von GUGLIELMO hervorgegangen, der sich durch Einfachheit und Genauigkeit auszeichnet, mit Rücksicht auf sein rasches Arbeiten besonders zur Messung der isentropischen Kompressibilität geeignet ist und mühsame Rechnungen erspart, da die Erwärmung bei der Kompression durch die Abkühlung bei der Ausdehnung wieder ausgeglichen wird. In der in Figur 327 gezeichneten Hahnstellung wird *A* durch Druck ausgedehnt, so daß bei *b* Flüssigkeit nach außen tritt; nach Drehung beider Hähne um 90° ist *A* entlastet und zieht sich zusammen, die Abnahme wird aber durch die Zunahme des Zwischenraums zwischen *A* und *B* ausgeglichen, so daß die Verschiebung der Flüssigkeit direkt die Kompression der Flüssigkeit angibt; vernachlässigt ist dabei nur die Volumenverminderung des Glases, die aber sehr klein ist, da man durch Wiederholung des Verfahrens die ausgetretene Flüssigkeit beliebig genau messen oder

wägen kann, somit mit sehr mäßigen Überdrucken (z. B. 1 Atmosphäre) arbeiten und folglich für das Gefäß *A* sehr geringe Wandstärke, also kleine Masse, wählen kann. — Der neueste Apparat ist der von RICHARDS und STULL; die Kompressibilität der Substanz wird hier mit der von Quecksilber verglichen. Der Apparat wird mit Quecksilber gefüllt und der Druck bestimmt, der bei verschiedenen Mengen nötig ist, um immer bis zu derselben Marke zu komprimieren, was durch elektrischen Kontakt angezeigt wird; dann wird ein Teil des Quecksilbers durch die zu untersuchende Flüssigkeit ersetzt und wieder bis zur Marke komprimiert; zur Ableitung der Kompressionswärme wird im Thermostat gearbeitet; es sind Drucke bis zu vielen hundert Atmosphären zulässig. Flüssigkeiten, die auf Quecksilber einwirken, sind in kleine, in der Kälte gefüllte, leicht komprimierbare Glasballons eingeschlossen. Auf ein Reagensglas, in dessen Boden eine Platinspitze eingeschmolzen war, wurde oben ein dicht schließender, hohler Glasstöpsel gesetzt; er verlängerte sich in eine Kapillarröhre mit trichterförmiger Erweiterung; in die Kapillare war eine zweite Platinspitze eingeschmolzen. Nun wurde Reagensglas und Stöpselhöhlung mit Quecksilber gefüllt, über den Meniskus ein Wassertropfen gesetzt, der untere Teil in ein Queksilberbad getaucht und der Apparat in den Ölbehälter einer Pumpe gestellt. Mittels eines elektrischen Stromes wurde der Druck, bei dem der obere Kontakt sich löste, gemessen. Dieselbe Messung wurde alsdann nach Einführung des dünnwandigen Glasballons mit der Prüfflüssigkeit wiederholt. So ergab sich die Differenz der Kompressibilitäten.

Endlich ist noch der Methode von WERTHEIM[1], aus der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten deren Kompressibilität zu berechnen, Erwähnung zu tun, — einer Methode, die aber nach WERTHEIM selbst besser in umgekehrter Weise Anwendung findet.



Figur 328.

Ergebnisse. Im folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse der Kompressibilitätsmessungen zusammengestellt, und zwar unter Angabe der Temperatur und der Druckgrenzen, auf die sich die Zahlen beziehen; sind diese beiden Drucke p und p', die entsprechenden Volumina v und v', so ist die Kompressibilität:

$$C = \frac{1}{v} \cdot \frac{v - v'}{p' - p} \qquad (38)$$

die Drucke sind, wie üblich, in Atmosphären ausgedrückt; zur Umrechnung der Kompressibilität auf absolutes Maß und zwar auf Megadynen muß man mit 1,0137 dividieren. Da die Zahlen alle sehr kleine Brüche sind, sind sie mit 10^6 (in einigen Reihen mit 10^7) multipliziert.

---

[1] A. WERTHEIM, Ann. chim. phys. (3) **23**. 434. 1848.

1. Kompressibilität wichtiger Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur und meist mäßigen Drucken.

Flüssigkeit	Temp.	Druck-Gr.	$C \cdot 10^6$	Beobachter
Aceton	14,2	9—36	112	AMAGAT
Äther	13,5	8—25	169	„
Äthylacetat	13,3	8—37	104	„
Äthylbutyrat	10	—	93	DE HEEN
Äthylchlorid	15,2	9—37	158	AMAGAT
Äthylenbromür	10	—	56	DE HEEN
Äthylenchlorür	10	—	68	„
Äthylnitrat	0	1—24	70	COLLADON und STURM
Alkohol	10	1—2	95	„ „ „
	9,7	—	93	DUPRÉ und PAGE
	12	0—450	73	TAIT
	14	9—37	101	AMAGAT
	17,5	8	110	RÖNTGEN
Amylalkohol (99,8%)	17,8	8	91	„
	13,8	9—37	88	AMAGAT
Amylen	13,1	9—37	172	„
Benzol	16	—	82	JELENEW
	14,8	—	75	DE METZ
	16	8—37	90	AMAGAT
	17,9	8	92	RÖNTGEN
	15,4	1—4	87	PAGLIANI und PALAZZO
Brom	20	100—200	58	RICHARDS und STULL
Bromoform	20	100—200	47	RICHARDS und STULL
Butylalkohol	17,4	8	90	RÖNTGEN
Chlor	20	100—200	110	RICHARDS und STULL
Chlorcalcium (41%)	20	—	22	DRECKER
Chlorkalium (24%)	20	—	30	„
Chloroform	20	—	128	GRIMALDI
	20	100—200	89	RICHARDS und STULL
Essigsäure	0	1—16	41	COLLADON und STURM
Glyzerin	20,5	—	25	QUINCKE
Jod	20	100—200	13	RICHARDS und STULL
Methylalkohol	14,7	9—37	104	AMAGAT
	18,1	8	120	RÖNTGEN
Olivenöl	20,5	—	63	QUINCKE
Paraffin (flüssig)	14,8	—	63	DE METZ
Pentan	20	—	318	GRIMALDI
Petroleum	16,5	—	70	MARTINI
Propylalkohol	17,7	8	97	RÖNTGEN
Quecksilber	0	—	3,92	AMAGAT
	—	—	3,74	DE METZ
	—	—	3,90	AIMÉ
Rüböl	20,3	—	60	QUINCKE
Salpetersäure	0	1—32	32	COLLADON und STURM
Schwefelkohlenstoff	15,6	8—35	87	AMAGAT
	18	8	89	RÖNTGEN
Schwefelsäure ($2H_2O$)	13,6	—	24	GRASSI
„ ($5H_2O$)	14,7	—	28	„
„ ($10H_2O$)	14,6	—	32	„
Terpentinöl	19,7	—	79	QUINCKE
Toluol	10	—	79	DE HEEN
Wasser	20	1—25	49	AMAGAT
	20,4	—	46	QUINCKE
	18	—	47	RÖNTGEN und SCHNEIDER
	20	—	46	PAGLIANI
	20	100—200	45	RICHARDS und STULL
Xylol	10	—	74	DE HEEN

2. Wasser nach AMAGAT bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

Druckgrenzen	0°	10°	20°	30°	50°	70°	100°	198°
1—25	52,5	50,0	49,1	—	—	—	—	—
25—50	51,6	49,2	47,2	—	—	—	—	—
50—75	50,9	47,3	45,6	—	—	—	—	—
75—100	50,2	47,0	45,3	—	—	—	—	—
1—100	51,1	48,3	46,8	46,0	44,9	46,2	47,8	—
100—200	49,2	46,1	44,2	43,6	42,5	43,9	46,8	80,0
200—300	48,0	45,3	43,4	42,2	41,3	42,5	45,9	76,3
300—400	46,6	44,1	12,4	41,3	40,2	41,1	44,6	72,5
400—500	45,5	43,0	41,5	40,6	39,9	39,8	43,4	67,7
500—600	43,8	41,8	40,4	39,2	39,0	39,1	41,6	65,5
600—700	42,9	40,5	39,4	38,7	37,7	38,0	40,7	62,3
700—800	41,8	39,8	38,8	37,5	37,1	37,4	38,9	60,9
800—900	40,6	38,9	37,3	36,8	36,2	36,6	38,2	58,5
900—1000	—	—	36,5	36,0	35,3	36,1	37,1	56,1
1—500	47,5	44,7	43,4	—	41,6	—	—	—
500—1000	41,6	39,5	38,0	—	36,6	—	—	—
1000—1500	35,8	34,8	33,8	—	32,5	—	—	—
1500—2000	32,4	31,3	30,9	—	30,0	—	—	—
2000—2500	29,2	28,9	27,8	—	27,5	—	—	—
2500—3000	26,1	25,9	25,7	—	25,4	—	—	—

Einige dieser Zahlen sind in Figur 328 (p. 928) veranschaulicht.

3. Wasser nach verschiedenen Autoren.

GRASSI		PAGLIANI (Neuberechnung)		RÖNTGEN u. SCHNEIDER		HULETT	
Temp.	$C\cdot 10^6$	Temp.	$C\cdot 10^6$	Temp.	$C\cdot 10^6$	Temp.	$C\cdot 10^6$
0,0	50,3	0	52,1	0,0	51,2	9	45,3
1,5	51,5	10	48,9	9,0	48,1	17	44,6
4,8	49,9	20	46,3	18,0	46,2	50	41,9
10,1	48,0	30	44,2	SKINNER		—	—
13,4	47,7	40	42,7			—	—
18,0	46,2	50	41,6	5,5	51,0	—	—
25,0	45,6	60	40,8	9,4	50,1	—	—
34,5	45,3	70	40,9	12,4	48,5	—	—
43,0	44,2	80	41,5	16,2	46,8	—	—
53,0	44,1	90	42,1	—	—	—	—
—	—	100	43,0	—	—	—	—

4. Brunnen- und Seewasser nach TAIT.

a) Frisches Brunnenwasser (p in Tonnen = 152,3 Atm.).

Genaue Formel:

$$C\cdot 10^7 = (520 - 17p + p^2) - 10^{-2}(355 + p)t + 10^{-2}(3 + p)t^2 .$$

Näherungsformel:

$$C = \frac{0{,}00156}{36 + p}\left(1 - \frac{3t}{400} + \frac{t^2}{10000}\right) .$$

b) Seewasser (im Mittel $C' = 0\cdot 92\, C$).

Näherungsformel:

$$C' = \frac{0{,}00179}{38 + p}\left(1 - \frac{t}{150} + \frac{t^2}{10000}\right) .$$

5. Alkohol nach AMAGAT bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

Druckgrenzen	0°	20°	40°	60°	80°	100°	198°
1-50	96	112	125	—	—	—	—
50—100	90	102	118	136	151	—	—
100—200	85	95	106	121	138	158	—
200—300	77	86	96	108	121	138	333
300—400	73	78	87	96	109	122	259
400—500	68	73	81	89	98	109	216
500—600	64	69	76	81	89	100	184
600—700	60	66	71	77	83	93	155
700—800	56	62	65	72	78	84	140
800—900	55	58	63	67	74	79	129
900—1000	52	55	59	63	68	73	119

6. Äther nach AMAGAT bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

Druckgrenzen	0°	20°	40°	60°	80°	100°	138°	198°
1—50	147	176	208	—	—	—	—	—
50—100	133	158	203	252	315	393	—	—
100—200	121	145	170	205	254	308	—	—
200—300	109	122	148	174	204	241	327	565
300—400	99	114	129	150	172	194	256	393
500—600	84	93	104	118	138	146	183	244
700—800	72	80	89	97	107	120	140	179
900—1000	65	71	77	84	90	97	113	144

7. Öle und andere Flüssigkeiten (QUINCKE).

Substanz	$C \cdot 10^7$ für $t = 0$	$C \cdot 10^7$ für $t = t'$	t'	Temp.-Koeffizient m
Glyzerin	252,4	251,0	19,0	− 0,000292
Rüböl	480,2	581,8	17,8	+ 0,01189
Mandelöl	482,1	563,0	19,7	0,008519
Olivenöl	485,9	617,4	18,3	0,01479
Wasser	503,0	456,3	22,9	− 0,004049
Schwefelkohlenstoff	539,2	637,8	17,0	+ 0,01076
Terpentinöl	581,7	779,3	18,6	0,01830
Benzol aus Benzoesäure	597,0	661,0	16,8	0,009945
Benzol	585,3	628,4	16,1	0,004581
Steinöl	649,9	745,0	19,2	0,007607
Alkohol	828,2	959,5	17,5	0,01113
Äther	1155,7	1342,3	14,3	0,01127
„	—	1477,2	21,4	0,01302

8. Schwefelsäurelösungen (RÖNTGEN und SCHNEIDER).

Proz.-Geh.	0,00	6,57	12,70	35,76	47,58	62,37	76,57	80,33	84,49	95,40	98,70
C (relativ)	1,000	0,969	0,921	0,726	0,681	0,619	0,568	0,567	0,596	0,682	0,755

9. Relative scheinbare Kompressibilität *c* von Lösungen bei 18° C (RÖNTGEN und SCHNEIDER).

Anmerkung. Bei I. kamen auf 1 g Wasser 1500, bei II. 700 Molekeln der gelösten Substanz; die Lösung, auf die sich eine Zahl bezieht, erhält man durch Vereinigung der betr. Kopfüberschrift mit der betr. Seitenüberschrift.

I.

	H	Am	Li	K	Na
J	—	0,910	0,888	0,869	0,863
NO_3	0,958	0,908	0,870	0,868	0,853
Br	0,960	0,910	0,869	0,862	0,851
Cl	0,949	0,901	0,858	0,848	0,837
OH	1,000	0,972	0,793	0,777	0,770
SO_4	0,920	0,741	0,655	—	—
CO_3	—	—	—	0,638	0,631

II.

	H	Am	Li	K	Na
J	—	0,954	0,940	0,932	0,924
NO_3	0,981	0,954	0,934	0,930	0,922
Br	0,981	0,953	0,934	0,930	0,923
Cl	0,974	0,945	0,928	0,919	0,917
OH	1,000	0,992	0,895	0,884	0,881
SO_4	0,970	0,853	0,813	0,804	0,803
CO_3	—	—	—	0,798	0,797

10. Wahre Kompressibilität *c* von Chloridlösungen bei 15° C nebst dem Temperaturkoeffizienten *m* für 1° C (M. SCHUMANN).

Anmerkung. Der Prozentgehalt *p* bedeutet die Gewichtsmengen von wasserfreiem Salz in 100 Gewichtsteilen der Lösung.

Chlornatriumlösungen.

p	$C \cdot 10^7$	*m*
1,32	453	− 0,005912
3,51	440	—
13,53	339	− 0,003358
18,18	333	+ 0,000859
22,16	282	+ 0,000654
26,21	255	+ 0,001614

Chlorcalciumlösungen.

p	$C \cdot 10^7$	*m*
3,86	488	+ 0,000593
8,01	458	+ 0,007360
14,08	365	+ 0,000805
22,50	308	− 0,001349
23,06	304	+ 0,000630
28,23	280	+ 0,006908

Chlorkaliumlösungen.

p	$C \cdot 10^7$	*m*
2,52	481	+ 0,000145
5,35	424	− 0,004772
10,68	400	− 0,005267
16,81	354	− 0,002283

Chlorbaryumlösungen.

p	$C \cdot 10^7$	*m*
2,11	458	− 0,005640
4,52	441	− 0,003864
10,84	418	− 0,002801
18,44	386	− 0,000654
20,16	362	− 0,001542

Chlorammoniumlösungen.

p	$C \cdot 10^7$	*m*
2,29	459	− 0,006604
11,62	415	− 0,002847
17,58	411	− 0,000764
21,58	365	− 0,000391

Chlorstrontiumlösungen.

p	$C \cdot 10^7$	*m*
1,24	460	− 0,009482
6,43	431	− 0,003797
17,70	370	+ 0,002599
27,26	319	+ 0,002790

Zusammenstellung für 0° und 15°, interpoliert für ganze Prozente.

Lösung von	bei 0°					bei 15°				
	p = 5	10	15	20	25	*p* = 5	10	15	20	25
NaCl . . .	455	397	348	306	258	425	375	337	309	263
KCl	460	437	386	351	—	431	403	367	354	—
AmCl . . .	487	447	424	400	—	446	423	413	383	—
$CaCl_2$ . . .	464	395	355	328	283	480	427	358	325	295
$BaCl_2$ . . .	465	440	411	372	—	440	421	400	364	—
$SrCl_2$ . . .	479	425	381	344	317	439	412	385	358	331

11. Lösungen nach Braun.

Lösung	spez. Gewicht	$C \cdot 10^6$
NH_4Cl	1,078	38
Alaun	1,080	46
NaCl	1,212	27
$Na_2SO_4 + 10aq$ . .	1,045	43

12. Zuckerlösungen nach Tait bei 12,4°.

Prozentgehalt	0	5	10	15	20
für die erste Tonne . .	46,5	44,3	42,7	41,1	39,7
für die zweite Tonne . .	45,2	43,2	41,6	40,1	38,8
für die dritte Tonne . .	44,1	42,1	40,7	39,2	37,9

13. Kohlenwasserstoffe (Paraffine) C_nH_{2n+2} nach Bartoli bei 28° zwischen 1 und 2 Atmosphären.

Formel	Siedepunkt	Dichte	$C \cdot 10^6$	Formel	Siedepunkt	Dichte	$C \cdot 10^6$
C_6H_{14} .	68	0,695	159	$C_{12}H_{26}$.	199	0,792	92
C_7H_{16} .	98	0,733	134	$C_{13}H_{28}$.	219	0,802	87
C_8H_{18} .	117	0,746	121	$C_{14}H_{30}$.	238	0,813	83
C_9H_{20} .	137	0,762	113	$C_{15}H_{32}$.	260	0,822	79
$C_{10}H_{22}$.	160	0,771	105	$C_{16}H_{34}$.	280	0,829	75
$C_{11}H_{24}$.	181	0,782	97				

14. Verschiedene Flüssigkeiten nach Amagat für verschiedene Druckgrenzen.

Substanz	Temp.	1 bis 500 Atm.	500 bis 1000 Atm.	1000 bis 1500 Atm.	1500 bis 2000 Atm.	2000 bis 2500 Atm.	2500 bis 3000 Atm.
Äther	0	107	71	54	45	37	32
„	20,2	125	78	59	48	40	34
„	50	—	90	66	53	44	37
Alkohol	0	77	57	46	39	33	28
„	40,4	95	68	51	42	37	30
Schwefelkohlenstoff	0	66	58	43	37	33	29
„	49,2	—	—	51	44	38	—
Methylalkohol . .	0	79	58	47	40	35	29
Propylalkohol . .	0	69	52	42	36	31	27
Allylalkohol . . .	9,6	69	51	43	36	32	—
Aceton	0	82	59	47	40	35	—
Chloräthyl . . .	0	103	69	55	44	39	—
Bromäthyl . . .	10,1	90	63	50	42	36	—
Jodäthyl	10,6	74	56	46	38	34	31
Phosphorchlorür .	10,1	72	54	45	38	33	29

Gesetze der Kompressibilität. Aus diesen Zahlenangaben und den übrigen Versuchsergebnissen sind folgende Schlüsse abzuleiten:

1. Die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten ist überaus gering; die Kompression pro Atmosphäre Überdruck beläuft sich im Durchschnitt nur auf wenige Hunderttausendstel des ursprünglichen Volumens, und selbst durch die größten verfügbaren Drucke kann man letzteres nur um wenige Prozent verringern.

2. Die Kompressibilität ist am kleinsten bei Quecksilber, am größten (unter den obigen Flüssigkeiten) bei Äther.

3. Die Kompressibilität von wässerigen Lösungen von Salzen ist kleiner als diejenige des Wassers und desto kleiner, je konzentrierter die Lösung ist. Nach SCHUMANN gibt es einige Ausnahmen von dieser Regel, nach RÖNTGEN und SCHNEIDER nicht. Nach SKINNER ist zu unterscheiden zwischen elektrolytischen und nichtelektrolytischen Lösungen; in jenen ist die Abnahme der Kompressibilität mit der Konzentration beträchtlich, in diesen gering. Nach GILBAULT ist für schwache Lösungen die Änderung der Kompressibilität mit der Konzentration proportional, wächst aber allmählich langsamer; die Kompressibilität nimmt für sehr verdünnte Lösungen mit der Temperatur ab, im allgemeinen gibt es aber für jede Flüssigkeit eine mittlere Konzentration, für die keine Veränderung der Kompressibilität mit der Temperatur stattfindet; die Kurven für Kompressibilität und Salzgehalt sind einander ähnlich; für ein und dasselbe Salz ist der Quotient aus dem C der Lösung und dem C des Lösungsmittels eine Konstante.

4. Zwischen der Kompressibilität der Salzlösungen und ihrer chemischen und sonstigen physikalischen Natur bestehen gewisse, hier nicht näher zu erörternde Beziehungen.

5. Bei Schwefelsäurelösungen nimmt die Kompressibilität mit wachsender Konzentration bis zu 78 $^0/_0$ ab, dann wieder zu.

6. Die Kompressibilität der Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur bei fast allen Flüssigkeiten beträchtlich zu (zwischen 0^0 und 100^0 auf das zwei- bis fünffache); ausgenommen sind: 1. Wasser, wo sie mit steigender Temperatur, wenn auch weniger beträchtlich, abnimmt; nach GRASSI hat sie hier zwischen 0^0 und 4^0 ein Maximum, nach PAGLIANI und VICENTINI zwischen 61^0 und 66^0, nach AMAGAT je nach den Druckgrenzen zwischen 40^0 und 60^0 ein Minimum. 2. Wässerige Lösungen, die sich verschieden, aber überwiegend wie das Wasser verhalten. 3. Glyzerin, dessen Kompressibilität mit wachsender Temperatur ein wenig abzunehmen scheint. Oberhalb des Siedepunkts und entsprechendem, das Sieden verhindernden Drucke nimmt sie sehr beträchtlich zu, auch bei Wasser.

7. Die Kompressibilität der Flüssigkeiten ändert sich mit dem Drucke, und zwar nimmt sie mit steigendem Drucke ab; diese Abnahme ist bei höherer Temperatur größer und beginnt hier zum Teil schon bei kleineren Drucken sich zu zeigen, als bei niederer Temperatur.

In der letzteren Hinsicht ist noch eine aus Versuchen von ANDREWS sich ergebende Tabelle über die Zusammendrückbarkeit der flüssigen Kohlensäure bei 13^0 anzuführen.

Druck in Atm.	50	60	70	80	90
k	0,00590	0,00174	0,00096	0,00066	0,00044

Die flüssige Kohlensäure ist also verhältnismäßig sehr stark zusammendrückbar; aber die Zusammendrückbarkeit nimmt mit steigendem Drucke rapide ab, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß ein Teil dieser großen Kompressibilität und ihrer Abnahme auf Rechnung der der Kohlensäure beigemengten Spuren von Luft zu setzen ist.

8. Der Versuch, die Gesetze des Kompressibilität in allgemeine, für alle Stoffe oder für größere Stoffklassen gültige Formeln zu bringen, ist, wie es scheint, bisher nicht gemacht worden; auch laden die Spezialformeln, die bisher aufgestellt wurden und die selbst schon keine allzuweit gehende Bedeutung haben, wenig dazu ein. Anzuführen sind die Formeln von TAIT für Brunnen- und Seewasser (s. oben), die Temperatur und Druck zugleich berücksichtigen; eine Temperaturformel von PAGLIANI, die zwei Koeffizienten enthält, sowie mehrere Formeln von BARUS, teils gebrochen algebraischen, teils exponentiellen Charakters; als eine ihrer Konsequenzen sei angeführt, daß keine Volumenänderung eintritt, wenn Temperatur und Druck linear miteinander variieren und zwar im Verhältnis von durchschnittlich $0,11^0$ auf die Atmosphäre.

9. Barus hat auch interessante Untersuchungen veröffentlicht über die Kompressibilität des Wassers bei so hohen Temperaturen, daß das Glas des Gefäßes angegriffen wird; es zeigt sich das darin, daß die direkt gemessene Kompressibilität mit der Zeitdauer der Einwirkung, d. h. mit der Menge des gelösten Silikats, zunimmt.

10. Mehrfach ist die Kompressibilität mit der Thermodynamik und Molelularkinetik in Verbindung gebracht worden. Beispielsweise hat Gilbault die Formel

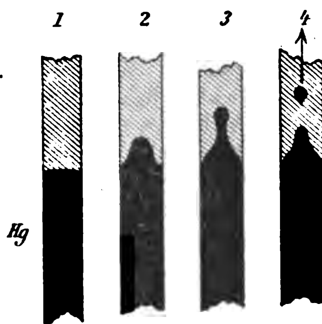
$$\frac{\log C_0 - \log C'}{a} \cdot \frac{d_0}{d} = k$$

für die Kompressibilität einer Lösung aufgestellt, wo C die Kompressibilität des Lösungsmittels, d_0 dessen Dichte, d die der Lösung, C' die „molekulare Kompressibilität“, a die molekulare Konzentration und k eine Konstante ist, die mit der molekularen Anfangskonzentration durch die Gleichung

$$a_0 = 1{,}7067\,(k - 0{,}48) - 0{,}1524\,(k - 0{,}48)^2$$

verknüpft ist.

11. Bei Zuckerlösungen stimmt die Kompressibilität nach Tait nicht mit der überein, die sich aus dem Vergleich mit Salzlösungen gleicher gelöster Gewichtsmengen ergeben würde; vielmehr scheint der Zucker nur ein Drittel des vermindernden Einflusses auszuüben.



Figur 329.

12. Barus hat die Kompressibilität von Lösungen von Kolloiden, Gelatine und Eiweiß in Wasser sowie von Kautschuk und Äther untersucht; im flüssigen Zustand ist sie fast gleich der des Lösungsmittels, im koagulierten aber nicht mehr. Ganz eigentümliche Erscheinungen treten auf, wenn man in einem engen Rohre die kolloide, koagulierte Substanz durch Quecksilber komprimiert; dieses dringt, wie die fortschreitende Reihe der Figuren 329 zeigt, in die Substanz bis zur Bildung isolierter Tropfen ein, wobei nicht Kapillarität, sondern Elastizität im Spiele ist; es ist daher bei koagulierten Kolloiden nicht die Kompressibilität, sondern eine Art von Scherung gemessen worden.[1]

---

[1] Literatur zu den Konstanten und Gesetzen der Kompressibilität: Aimé, Ann. chim. phys. (3) **8.** 268. 1843. — E. H. Amagat, C. R. **68.** 1170. 1869; **108.** 228. 1889; Ann. chim. phys. (6) **22.** 95. 1891; **29.** 68. 505. 1893; Journ. de phys. (2) **8.** 197. 1889. — Amaury u. Descamps, C. R. **68.** 1564. 1869. — Th. Andrews, Trans. Roy. Soc. **159.** II. 575. 1869. — Bartoli, Rend. Acc. Lomb. (2) **28** u. **29.** 1896. — C. Barus, Sill. Journ. (3) **39.** 478. 1890; **41.** 110. 1891; (4) **6.** 285. 1898; Bull. U. S. Geol. Surv. 1892. — Boguski, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 120. 1888. — F. Braun, Wied. Ann. **30.** 264. 1887. — Colladon u. Sturm, Mém. Sav. étr. 1827; Ann. chim. phys. (2) **35.** 113. 1827. — J. Drecker, Wied. Ann. **34.** 958. 1888. — Dupré u. Page, Trans. Roy. Soc. **159.** II. 610. 1869. — H. Gilbault, C. R. **114.** 209. 1892; Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 385. 1897. — Grassi, Ann. chim. phys. (3) **31.** 437. 1851. — G. Grimaldi, Nuov. Cim. (3) **19.** 7. 212. 1886; Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 550. 1887. — P. de Heen, Bull. Acc. Belg. (3) **9.** 1885. — Jelenew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **5.** 109. 1873. — G. de Metz, Wied. Ann. **41.** 663. 1890; **47.** 706. 1892. — S. Pagliani, Nuov. Cim. (3) **27.** 209. 1890; Rend. Acc. Linc. 1889. p. 777. — Pagliani u. Palazzo, Atti di Torino **19.** 1884; Mem. Acc. Linc. (3) **19.** 1883/84. — Pagliani u. Vicentini, Journ. de phys. (2) **2.** 461. 1883. — G. Quincke, Wied. Ann. **19.** 401. 1883. — Th. W. Richards u. W. N. Stull, a. a. O. — W. C. Röntgen, Wied. Ann. **44.** 1. 1891; **45.** 560. 1892. — W. C. Röntgen u. Schneider, ibid. **29.** 165. 1886; **33.** 644. 1888; **34.** 549. 1888. — M. Schumann, ibid. **31.** 14. 1887. — S. Skinner, Phil. Mag. (5) **32.** 79. 1891. — P. G. Tait, Proc. Edinb. Soc. **12.** 46. 757. 1883/84; **20.** 63. 141. 1893; Rep. Challenger, T. II, 4. 1888.

Hydrodynamik.

Von F. AUERBACH.

Übersicht. Die Hydrodynamik ist die Lehre von den Bewegungserscheinungen, die Flüssigkeiten darbieten. Das Wort Flüssigkeiten kann dabei in einem weiteren und in einem engeren Sinne verstanden werden; im ersteren umfaßt es auch die Gase, im letzteren nur die tropfbaren Flüssigkeiten. In dem vorliegenden Abschnitt soll es sich lediglich um tropfbare Flüssigkeiten handeln; das hindert aber nicht, daß zuweilen die Erscheinungen bezw. die Rechnungen auch für Gase gültig sind. Besonders häufig tritt es ein, daß die Rechnung bis zu einem gewissen Punkte gemeinsam für Flüssigkeiten und Gase durchgeführt werden kann; die an diesem Punkte dann notwendigen Spezialisierungen sollen aber hier die auf tropfbare Flüssigkeiten bezüglichen sein. Eine weitere Einschränkung soll dadurch gemacht werden, daß, mit einigen durch die Natur der Sache begründeten Ausnahmen, nur ideale Flüssigkeiten (p. 55 und 499) betrachtet werden; der Reibung, durch die sich die wirklichen Flüssigkeiten von jenen unterscheiden, ist ein besonderer Artikel gewidmet. Bei den wirklichen Flüssigkeiten spielt auch die Kapillarität häufig eine hervorragende Rolle; auch sie wird besonders abgehandelt. Endlich ist bekanntlich die Inkompressibilität der Flüssigkeiten keine absolute (p. 923), und es gibt Bewegungserscheinungen, bei denen ihre Zusammendrückbarkeit sich geltend macht, z. B. ihre Fortleitung des Schalles (s. „Akustik"). Immerhin gibt es noch eine große Zahl von Erscheinungen, bei denen weder Reibung noch Kapillarität noch Kompressibilität sich in erheblichem Grade oder überhaupt geltend macht, bei denen sich also wirkliche Flüssigkeiten fast oder ganz wie ideale verhalten; diese sind es, die den Gegenstand der Hydrodynamik ausmachen. Bei dem Umfange dieses Gebiets erscheint es zweckmäßig, die Untersuchung zu gliedern, indem einige in sich abgerundete Klassen von Erscheinungen (Ausfluß und Strahlbildung, Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten, Wirbelbewegung, Wellenbewegung) besonders betrachtet werden. Der vorliegende Artikel enthält daher nur die Grundlagen der Theorie und die Erscheinungen der Flüssigkeitsbewegung im allgemeinen und der Strömung — letztere insoweit sie nicht mit Wirbeln oder Wellen verbunden ist. Die Grundlage der Betrachtungen bietet hierbei wiederum die Stetigkeitshypothese; die ihr entgegenstehende Molekularhypothese muß, soweit sie für tropfbare Flüssigkeiten überhaupt Erfolge aufzuweisen hat, im Zusammenhang mit der Kinetik der Gase behandelt werden, soll hier aber doch kurz erwähnt werden.

Ein gewisser Teil der allgemeinen hydrodynamischen Betrachtungen ließe sich rein kinematisch, d. h. ohne Rücksicht auf die die Bewegung erzeugenden Kräfte, durchführen; es bietet das jedoch vom rein physikalischen Standpunkt

nicht genügendes Interesse, um die dann immerhin erforderlich werdenden Wiederholungen zu rechtfertigen; es soll daher hier davon abgesehen werden.

Hydrodynamische Grundgleichungen.[1] Sind XYZ die auf die Masseneinheit wirkenden Kräfte und $X_n Y_n Z_n$ die auf die Oberflächeneinheit wirkenden Druckkräfte (p. 519), ist ϱ die Dichte, $d\tau$ das Raumelement, ds das Oberflächenelement, so nehmen die Gleichungen der Dynamik ebenso wie bei festen Körpern [Elastizität, p. 519, Gleichungen (56)] die Gestalt

$$(1)\quad \begin{cases} \int \varrho \frac{d^2x}{dt^2} d\tau = \int \varrho X d\tau + \int X_n ds \quad , \quad \int \varrho \frac{d^2y}{dt^2} d\tau = \int \varrho Y d\tau + \int Y_n ds \quad , \\ \int \varrho \frac{d^2z}{dt^2} d\tau = \int \varrho Z d\tau + \int Z_n ds \end{cases}$$

an. Statt der auf die Einheit von ds wirkenden Druckkräfte $X_n Y_n Z_n$ kann man wie dort die Druckkomponenten einführen, welche ebenfalls am Orte von ds, aber nicht auf dieses, sondern auf seine drei Projektionen auf die Koordinatenebenen wirken: $X_x X_y X_z$, $Y_x Y_y Y_z$, $Z_x Z_y Z_z$. Da nun bei idealen Flüssigkeiten (p. 499 u. 894) der Druck senkrecht und nach allen Richtungen in gleicher Größe wirkt, fallen $X_y X_z$, $Y_x Y_z$, $Z_x Z_y$ fort, und es werden

$$X_x = Y_y = Z_z = p \quad ,$$

wo p schlechthin der Druck ist. Drückt man hiernach $X_n Y_n Z_n$ durch p aus und benutzt man eine bekannte Formel zur Umwandlung von Flächenintegralen in Raumintegrale, so hat man

$$\int X_n ds = \int p \cos(nx) ds = \int \frac{\partial p}{\partial x} d\tau \quad , \quad \int Y_n ds = \int p \cos(ny) ds = \int \frac{\partial p}{\partial y} d\tau \quad ,$$

$$\int Z_n ds = \int p \cos(nz) ds = \int \frac{\partial p}{\partial z} d\tau \quad .$$

Setzt an dies in (1) ein, wodurch man Gleichungen zwischen lauter Raumintegralen erhält, und erwägt man, daß, bei der Willkürlichkeit von $d\tau$, auch die Faktoren von $d\tau$ die entsprechenden Gleichungen erfüllen müssen, so erhält man

$$(2)\quad \begin{cases} \varrho \frac{d^2x}{dt^2} = \varrho X - \frac{\partial p}{\partial x} \quad , \\ \varrho \frac{d^2y}{dt^2} = \varrho Y - \frac{\partial p}{\partial y} \quad , \\ \varrho \frac{d^2z}{dt^2} = \varrho Z - \frac{\partial p}{\partial z} \quad . \end{cases}$$

Eulersche Gleichungen.[2] Die Gleichungen (2) sind zur unmittelbaren Anwendung nicht geeignet, weil die Größen xyz in ihnen gleichzeitig als abhängige und als unabhängige Variable auftreten. Um diesen Übelstand zu beseitigen, kann man zwei Wege einschlagen. Man kann nämlich entweder

[1] Die allgemeine Theorie kann hier nur in Kürze dargestellt werden; für eingehenderes Studium seien genannt: Die Vorlesungen von KIRCHHOFF und v. HELMHOLTZ, sowie die folgenden Bücher: F. AUERBACH, Die theoretische Hydrodynamik u. s. w. Braunschweig 1881. — H. LAMB, Hydrodynamik (deutsch von REIFF). Freiburg 1884. — A. B. BASSET, Elem. Tr. on Hydrodynamics. Cambr. 1890. — W. WIEN, Lehrbuch der Hydrodynamik. Leipzig 1900. — E. A. H. LOVE, Hydrodynamik, in der Ezyklopädie der math. Wiss. **4.** Nr. 15 u. 16. Leipzig 1901. — Hist. Berichte von HICKS (Rep. Brit. Ass.) und BRILLOUIN (Ann. Fac. Toulouse **1.** 1. 1887). — [2] L. EULER, Princ. gén. du mouvement des fluides. Hist. de l'Ac. de Berlin 1775.

fragen: Was geht an einem bestimmten Punkte des von der Flüssigkeit erfüllten Raumes im Laufe der Zeit vor? Oder man kann fragen: Was geht mit einem bestimmten Flüssigkeitsteilchen im Laufe der Zeit vor? Mathematisch ausgedrückt, lautet die erste Frage: Welche Funktionen von xyz und t sind die die Bewegung charakterisierenden Größen, d. h. die Geschwindigkeitskomponenten

$$u = \frac{dx}{dt} \quad , \quad v = \frac{dy}{dt} \quad , \quad w = \frac{dz}{dt} \quad .$$

Man behält also xyz als unabhängige Variable[1] bei, eliminiert sie dagegen als abhängige Variable und findet, da

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial u}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial u}{\partial z}\frac{dz}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}$$

ist (analog für v und w), die sogen. EULERschen Gleichungen:

$$\frac{du}{dt} = X - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x} \quad , \quad \frac{dv}{dt} = Y - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial y} \quad , \quad \frac{dw}{dt} = - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} \quad .$$

oder ausgeführt:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z} &= X - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x} \quad , \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} + w\frac{\partial v}{\partial z} &= Y - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial y} \quad , \\ \frac{\partial w}{\partial t} + u\frac{\partial w}{\partial x} + v\frac{\partial w}{\partial y} + w\frac{\partial w}{\partial z} &= Z - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} \quad . \end{aligned} \right.$$

Weicht die Flüssigkeit vom idealen Verhalten in dem Sinne ab, daß sie seitlichen Beanspruchungen einen gewissen Widerstand entgegensetzt, der indessen nur kinetischer Natur ist und von der Gleitungsgeschwindigkeit der Nachbarschichten abhängt, so nennt man sie zäh oder reibend, führt den Reibungskoeffizienten η ein und hat alsdann, wenn das Symbol $\varDelta$ die Summe der drei zweiten Differentialquotienten nach x, y, z bedeutet, die Gleichungen[2]:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= X - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\eta}{\varrho}\varDelta u \quad , \\ \frac{dv}{dt} &= Y - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\eta}{\varrho}\varDelta v \quad , \\ \frac{dw}{dt} &= Z - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\eta}{\varrho}\varDelta w \quad ; \end{aligned} \right.$$

diese Gleichungen werden in dem Artikel „Reibung" weiter verfolgt werden, mußten hier aber angeführt werden, da sich die Reibung von den hier zu betrachtenden Erscheinungen nicht immer trennen läßt.

Lagrangesche Gleichungen.[3] Die zweite der obigen Fragen andererseits lautet in mathematischer Fassung: Welche Funktionen der Zeit und des Ortes sind diejenigen Größen, welche ein bestimmtes Flüssigkeitsteilchen charakterisieren?

---

[1] DIRICHLET (CRELLEs Journ. **55**. 181. 1858) hat darauf hingewiesen, daß, da der von der Flüssigkeit erfüllte Raum sich mit der Zeit ändert, xyz tatsächlich nicht ganz unabhängige Größen sind, und daß hierdurch in manchen Fällen eine Komplikation herbeigeführt wird. — [2] O. E. MEYER, CRELLEs Journ. **59**. 237. 1861. — [3] Auch diese Methode rührt, wie RIEMANN (H. HANKEL, Zur allg. Th. d. Bewegung d. Flüss. Gött. 1861. p. 3) hervorgehoben hat, von EULER her: De princ. motus fluidorum, N. Comm. Ac. Petrop. **14**. (1) 358. 1759. LAGRANGE hat sie dann in eleganterer Form reproduziert: Méc. analyt. **3**. ed. **2**. 250. (Erste Ausgabe 1788.)

Für diese Größen $a\,b\,c$ liegt es am nächsten, die Anfangskoordinaten des Teilchens zu wählen; es können aber, wenn es sich mehr empfiehlt, auch andere Wahlen getroffen werden. In diesem Falle behält man $x\,y\,z$ als abhängige Variable bei, eliminiert sie dagegen als unabhängige Variable. Durch eine einfache Operation erhält man so die sogen. LAGRANGEschen Gleichungen

$$(5)\quad \begin{cases} \left(\frac{d^2x}{dt^2} - X\right)\frac{\partial x}{\partial a} + \left(\frac{d^2y}{dt^2} - Y\right)\frac{\partial y}{\partial a} + \left(\frac{d^2z}{dt^2} - Z\right)\frac{\partial z}{\partial a} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial a} = 0 \quad , \\ \left(\frac{d^2x}{dt^2} - X\right)\frac{\partial x}{\partial b} + \left(\frac{d^2y}{dt^2} - Y\right)\frac{\partial y}{\partial b} + \left(\frac{d^2z}{dt^2} - Z\right)\frac{\partial z}{\partial b} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial b} = 0 \quad , \\ \left(\frac{d^2x}{dt^2} - X\right)\frac{\partial x}{\partial c} + \left(\frac{d^2y}{dt^2} - Y\right)\frac{\partial y}{\partial c} + \left(\frac{d^2z}{dt^2} - Z\right)\frac{\partial z}{\partial c} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial c} = 0 \quad . \end{cases}$$

Dichtegleichung und Kontinuitätsgleichung. Zur Bestimmung der fünf gesuchten Größen $u\,v\,w\,\varrho\,p$ bei der ersten bezw. $x\,y\,z\,\varrho\,p$ bei der zweiten Methode sind außer den drei aufgestellten Gleichungen noch zwei weitere erforderlich. Die eine derselben ist die Dichtegleichung, d. h. die aus der Erfahrung zu entnehmende Beziehung

$$(6)\qquad \varrho = f(p)$$

zwischen Druck und Dichte. Für inkompressible Flüssigkeiten lautet sie

$$\varrho = \text{const} \quad ;$$

es bleiben also für diese nur vier Variable übrig, und folglich ist außer den drei Bewegungsgleichungen nur noch eine weitere erforderlich. Dies ist die sogen. Kontinuitätsgleichung, welche aussagt, daß ein Flüssigkeitsteilchen im Laufe der Zeit seine Masse nicht ändert (Prinzip der Erhaltung des Stoffes). Sie lautet:

$$\frac{d(\varrho\, d\tau)}{dt} = 0 \quad .$$

Um sie in $u\,v\,w$ auszudrücken, muß man eine unendlich kleine Veränderung, die ein Teilchen erfahren kann, betrachten. Zwischen flüssigen und festen Körpern besteht aber in dieser Hinsicht kein Unterschied, es kann daher auf die bei den festen Körpern gemachten Angaben (Art. „Elastizität", p. 512) verwiesen werden, die dort gefundene räumliche Dilatation [Gleichung (32)] gilt auch hier (nur ist zu beachten, daß $u\,v\,w$ dort Verrückungen, hier Geschwindigkeiten sind), und die Kontinuitätsgleichung wird

$$(7)\qquad \frac{d\varrho}{dt} + \varrho\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = 0 \quad ,$$

also für inkompressible Flüssigkeiten

$$(8)\qquad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad .$$

Um dieselbe Gleichung in der LAGRANGEschen Form zu erhalten, setze man zur Abkürznng

$$(9)\qquad \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial a} & \frac{\partial x}{\partial b} & \frac{\partial x}{\partial c} \\ \frac{\partial y}{\partial a} & \frac{\partial y}{\partial b} & \frac{\partial y}{\partial c} \\ \frac{\partial z}{\partial a} & \frac{\partial z}{\partial b} & \frac{\partial z}{\partial c} \end{vmatrix} = D \quad ;$$

sie lautet dann

$$\frac{d(\varrho D)}{dt} = 0 \quad , \qquad \text{also } D = \frac{\text{const}}{\varrho} \quad ;$$

und für inkompressible Flüssigkeiten

$$D = \text{const} \quad ;$$

diese Gleichung ist von HANKEL[1] abgeleitet worden.

Einführung des Kräftepotentials. Die Kraftkomponenten $X\,Y\,Z$ lassen sich fast immer als negative Differentialquotienten einer Größe V nach $x\,y\,z$

$$X = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad , \qquad Y = -\frac{\partial V}{\partial y} \quad , \qquad Z = -\frac{\partial V}{\partial z} \tag{10}$$

darstellen, d. h. sie besitzen ein Potential V. Führt man dieses und analog die Größe

$$P = \int \frac{dp}{\varrho} \tag{11}$$

ein, wo zwischen p und ϱ die Beziehung (6) besteht, also speziell für inkompressible Flüssigkeiten

$$P = \frac{p}{\varrho} \tag{12}$$

ist, so erhält man die EULERschen Gleichungen in der Form

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z} &= -\frac{\partial(V+P)}{\partial x} \quad , \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} + w\frac{\partial v}{\partial z} &= -\frac{\partial(V+P)}{\partial y} \quad , \\ \frac{\partial w}{\partial t} + u\frac{\partial w}{\partial x} + v\frac{\partial w}{\partial y} + w\frac{\partial w}{\partial z} &= -\frac{\partial(V+P)}{\partial z} \quad ; \end{aligned}\right. \tag{13}$$

die LAGRANGEschen in der Form

$$\left\{\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2}\frac{\partial x}{\partial a} + \frac{d^2y}{dt^2}\frac{\partial y}{\partial a} + \frac{d^2z}{dt^2}\frac{\partial z}{\partial a} &= -\frac{\partial(V+P)}{\partial a} \quad , \\ \frac{d^2x}{dt^2}\frac{\partial x}{\partial b} + \frac{d^2y}{dt^2}\frac{\partial y}{\partial b} + \frac{d^2z}{dt^2}\frac{\partial z}{\partial b} &= -\frac{\partial(V+P)}{\partial b} \quad , \\ \frac{d^2x}{dt^2}\frac{\partial x}{\partial c} + \frac{d^2y}{dt^2}\frac{\partial y}{\partial c} + \frac{d^2z}{dt^2}\frac{\partial z}{\partial c} &= -\frac{\partial(V+P)}{\partial c} \quad . \end{aligned}\right. \tag{14}$$

Webersche Gleichungen. H. WEBER[2] hat den Versuch gemacht, Gleichungen aufzustellen, die die Vorteile der EULERschen mit denen der LAGRANGEsche verbinden. Sind $u_0\,v_0\,w_0$ die Komponenten der Anfangsgeschwindigkeit und der Kürze halber

$$\lambda = \int_0^t \left(-V - P + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]\right) dt \quad ,$$

[1] H. HANKEL, Z. allg. Th. d. Bew. d. Flüss. Göttingen 1861. — [2] H. WEBER, CRELLES Journ. **68**. 287. 1868.

so lauten dieselben

$$\frac{dx}{dt}\frac{\partial x}{\partial a}+\frac{dy}{dt}\frac{\partial y}{\partial a}+\frac{dz}{dt}\frac{\partial z}{\partial a}-u_0=\frac{\partial\lambda}{\partial a} \quad ,$$

$$\frac{dx}{dt}\frac{\partial x}{\partial b}+\frac{dy}{dt}\frac{\partial y}{\partial b}+\frac{dz}{dt}\frac{\partial z}{\partial b}-v_0=\frac{\partial\lambda}{\partial b} \quad ,$$

$$\frac{dx}{dt}\frac{\partial x}{\partial c}+\frac{dy}{dt}\frac{\partial y}{\partial c}+\frac{dz}{dt}\frac{\partial z}{\partial c}-w_0=\frac{\partial\lambda}{\partial c} \quad .$$

Prinzip der kleinsten Wirkung. Dasselbe ist, wenn zur Abkürzung (C eine Konstante)

$$C-V-P=\Omega$$

gesetzt wird, durch die Gleichung

$$(15) \qquad \int\int\int\varrho\, da\, db\, dz\left(\frac{d^2x}{dt^2}\delta x+\frac{d^2y}{dt^2}\delta y+\frac{d^2z}{dt^2}\delta z-\delta\Omega\right)=0$$

ausgesprochen, die sich leicht auf die Form

$$(16) \qquad \varrho\int\int\int\varrho\, da\, db\, dc\int dt\left[\left(\frac{ds}{dt}\right)^2+2\,\Omega\right]=0$$

bringen läßt, wo ds das Bahnelement des Punktes xyz ist. In Worten: Die notwendige und hinreichende Bedingung für das Bestehen der Grundgleichungen ist die, daß das obige Integral ein Minimum werde. Dieser Satz rührt von CLEBSCH[1], in dem obigen Zusammenhang von HANKEL[2] her.

Hamiltonsches Prinzip. Da das Verhalten konservativer Systeme in der allgemeinsten Weise durch das HAMILTONsche Prinzip (p. 228 und 328) charakterisiert wird, muß es möglich sein, aus ihm auch die hydrodynamischen Grundgleichungen abzuleiten, wobei natürlich die Kontinuitätsbedingung u. s. w. mit zu beachten sein wird. Diese Ableitung hat zuerst v. HELMHOLTZ angedeutet, sie ist dann von seinen Schülern und anderweitig ausgeführt worden. Der Druck spielt dabei, was übrigens schon LAGRANGE bekannt war, die Rolle des integrierenden Faktors. Geht man von der Form

$$(17) \qquad \delta\int_{t_0}^{t_1}(U-V)\,dt=0$$

des HAMILTONschen Prinzips [Gleichung (75) auf p. 330] aus, wo U die kinetische, V die potentielle Energie bedeutet und wo die zeitlichen Endpunkte t_0 und t_1 bei der Variation festzuhalten sind, so erhält man für das erste Glied:

$$(18) \qquad \delta U=\delta\left(\tfrac{1}{2}\int\int\int\varrho\,(u^2+v^2+w^2)\right)dx\,dy\,dz \quad ,$$

als zweites Glied, wenn man sich auf inkompressible Flüssigkeiten beschränkt, so daß die Änderung der potentiellen Energie ausschließlich von der Arbeit gegen die äußeren Kräfte herrührt:

$$(19) \qquad \delta V=-\varrho\int\int\int\left(\frac{\partial V}{\partial x}\delta x+\frac{\partial V}{\partial y}\delta y+\frac{\partial V}{\partial z}\delta z\right)dx\,dy\,dz \quad ;$$

hierin sind nun die Variationen auszuführen, die Integrationen zu erledigen (und zwar da, wo Differentialquotienten der Variationen vorkommen, partiell) und die Werte für die Oberfläche einzusetzen; das Resultat ist eine Gleichung von

---

[1] A. CLEBSCH, CRELLEs Journ. **54.** 301. 1857. — [2] H. HANKEL, a. a. O.

57 Gliedern, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden muß, und aus der sich die EULERschen Gleichungen dann einzeln ergeben.[1]

Oberflächenbedingungen. Zu den aufgestellten, für die ganze Masse der Flüssigkeit gültigen Gleichungen treten nun noch besondere Bedingungen für die Begrenzung. Die eine von ihnen lautet: Die Oberfläche ist und bleibt aus denselben Teilchen zusammengesetzt. Zuerst ausgesprochen wurde dieser Satz von LAGRANGE; SVANBERG und EDLUND[2] haben gezeigt, daß er in nahem Zusammenhang mit der Kontinuitätsgleichung steht; noch einfacher ergibt er sich aber aus der Betrachtung der Veränderungen, welche die unendlich kleinen Teile eines beliebigen Körpers erfahren können (Elastizität, p. 513). Dieselbe lehrt nämlich, daß ein kleines Ellipsoid stets ein solches bleibt; ein Punkt im Innern kann aber stets als Mittelpunkt eines solchen Ellipsoids aufgefaßt werden, bleibt also stets im Innern, womit obiger Satz bewiesen ist. Analytisch lautet derselbe, wenn $F(x, y, z, t) = 0$ die Oberflächengleichung ist:

$$(20) \qquad \frac{dF(x,y,z,t)}{dt} = 0 \quad , \qquad \text{also: } u\frac{\partial F}{\partial x} + v\frac{\partial F}{\partial y} + w\frac{\partial F}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial t} = 0 \quad .$$

Für feste Wände geht sie in die einfachere

$$(21) \qquad u\frac{\partial F}{\partial x} + v\frac{\partial F}{\partial y} + w\frac{\partial F}{\partial z} = 0 \quad \text{oder} \quad ul + vm + wn = 0$$

über, wo lmn die Richtungskosinus der Flächennormale bedeuten; d. h. die Komponente der Geschwindigkeit senkrecht zur Wand ist null, was ja auch an sich einleuchtet. An der freien Oberfläche gilt für jede der beiden daselbst aneinander stoßenden Flüssigkeiten bezw. Gase eine Gleichung von der Form der Gleichung (21); durch Subtraktion und Einsetzen von lmn wird dann:

$$(22) \qquad (u_1 - u_2)l + (v_1 - v_2)m + (w_1 - w_2)n = 0 \quad ,$$

d. h. die Normalkomponente der Geschwindigkeit muß beim Durchgang durch die freie Grenze stetig sein.

Transformation der Grundgleichungen. In zahlreichen Fällen ist es erforderlich, die hydrodynamischen Gleichungen von rechtwinkligen auf andere Koordinaten zu transformieren; hierzu ist die Gleichung (16) oder (17) besonders geeignet, da man nur nötig hat, in ihr ds^2, statt durch xyz, durch die neuen Koordinaten $\xi\eta\zeta$ auszudrücken und dann durch Zerlegung die neuen Gleichungen zu bilden. Setzt man zur Abkürzung

$$(23) \qquad \left\{ \begin{aligned} N_1 &= \left(\frac{dx}{d\xi}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\xi}\right)^2 + \left(\frac{dz}{d\xi}\right)^2 , \quad & n_1 &= \frac{dx}{d\eta}\frac{dx}{d\zeta} + \frac{dy}{d\eta}\frac{dy}{d\zeta} + \frac{dz}{d\eta}\frac{dz}{d\zeta} , \\ N_2 &= \left(\frac{dx}{d\eta}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\eta}\right)^2 + \left(\frac{dz}{d\eta}\right)^2 , \quad & n_2 &= \frac{dx}{d\zeta}\frac{dx}{d\xi} + \frac{dy}{d\zeta}\frac{dy}{d\xi} + \frac{dz}{d\zeta}\frac{dz}{d\xi} , \\ N_3 &= \left(\frac{dx}{d\zeta}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\zeta}\right)^2 + \left(\frac{dz}{d\zeta}\right)^2 , \quad & n_3 &= \frac{dx}{d\xi}\frac{dx}{d\eta} + \frac{dy}{d\xi}\frac{dy}{d\eta} + \frac{dz}{d\xi}\frac{dz}{d\eta} , \end{aligned} \right.$$

und sind $\xi_0\,\eta_0\,\zeta_0$, $N_1{}^0$ u. s. w. die speziellen Werte für $x = a$, $y = b$, $z = c$, so wird das zu variierende Integral

$$(24) \qquad \left\{ \begin{aligned} \iiint \varrho\, da\, db\, dc \int dt \Big[& N_1\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 + N_2\left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 + N_3\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2 \\ & + 2n_1\frac{d\eta}{dt}\frac{d\zeta}{dt} + 2n_2\frac{d\zeta}{dt}\frac{d\xi}{dt} + 2n_3\frac{d\xi}{dt}\frac{d\eta}{dt} + 2\Omega \Big] \quad , \end{aligned} \right.$$

---

[1] Vgl. z. B. W. WIEN, Lehrbuch der Hydrodynamik, p. 47 ff. — [2] A. F. SVANBERG u. E. EDLUND, Nov. Acta Soc. Ups. in verschiedenen Bänden, z. B. 13. 1847.

und die Kontinuitätsgleichung wird

$$(25)\quad \begin{vmatrix} \frac{d\xi}{d\xi_0} & \frac{d\xi}{d\eta_0} & \frac{d\xi}{d\zeta_0} \\ \frac{d\eta}{d\xi_0} & \frac{d\eta}{d\eta_0} & \frac{d\eta}{d\zeta_0} \\ \frac{d\zeta}{d\xi_0} & \frac{d\zeta}{d\eta_0} & \frac{d\zeta}{d\zeta_0} \end{vmatrix} = \Delta = \left\{ \begin{vmatrix} N_1^0 & n_3^0 & n_2^0 \\ n_3^0 & N_2^0 & n_1^0 \\ n_2^0 & n_1^0 & N_3^0 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} N_1 & n_3 & n_2 \\ n_3 & N_2 & n_1 \\ n_2 & n_1 & N_3 \end{vmatrix} \right\}^{1/2} .$$

Die drei Bewegungsgleichungen selbst werden in dieser Allgemeinheit natürlich sehr kompliziert. Gewöhnlich wird man orthogonale Koordinaten wählen, für die

$$n_1 = n_2 = n_3 = 0$$

und

$$N_1 = \frac{1}{\left(\frac{d\xi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\xi}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\xi}{dz}\right)^2} , \qquad N_2 = \frac{1}{\left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dz}\right)^2} ,$$

$$N_3 = \frac{1}{\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta}{dz}\right)^2}$$

ist. Folglich werden die den Gleichungen (2) entsprechenden Bewegungsgleichungen

$$(26)\quad \begin{cases} 2\frac{d\Omega}{d\xi} = \frac{2d\left(N_1\frac{d\xi}{dt}\right)}{dt} - \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 \frac{dN_1}{d\xi} - \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 \frac{dN_2}{d\xi} - \left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2 \frac{dN_3}{d\xi} , \\ 2\frac{d\Omega}{d\eta} = \frac{2d\left(N_2\frac{d\eta}{dt}\right)}{dt} - \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 \frac{dN_1}{d\eta} - \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 \frac{dN_2}{d\eta} - \left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2 \frac{dN_3}{d\eta} , \\ 2\frac{d\Omega}{d\zeta} = \frac{2d\left(N_3\frac{d\zeta}{dt}\right)}{dt} - \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 \frac{dN_1}{d\zeta} - \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 \frac{dN_2}{d\zeta} - \left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2 \frac{dN_3}{d\zeta} , \end{cases}$$

woraus sich leicht die EULERsche und die LAGRANGEsche Form ergibt, die der Raumersparnis wegen nicht hingeschrieben werden sollen. Die Kontinuitätsgleichung wird

$$(26\text{a})\quad \Delta = \sqrt{\frac{N_1^0 N_2^0 N_3^0}{N_1 \; N_2 \; N_3}} .$$

Beispielsweise erhält man die hydrodynamischen Gleichungen in elliptischen Koordinaten durch Einsetzen der Werte

$$(27)\quad \begin{cases} N_1 = \frac{1}{4} \frac{(\xi - \eta)(\xi - \zeta)}{(\xi + \varkappa^2)(\xi + \lambda^2)(\xi + \mu^2)} , \\ N_2 = \frac{1}{4} \frac{(\eta - \zeta)(\eta - \xi)}{(\eta + \varkappa^2)(\eta + \lambda^2)(\eta + \mu^2)} , \\ N_3 = \frac{1}{4} \frac{(\zeta - \xi)(\zeta - \eta)}{(\zeta + \varkappa^2)(\zeta + \lambda^2)(\zeta + \mu^2)} , \end{cases}$$

wo $\varkappa \lambda \mu$ durch die Gleichung

$$(28)\quad \frac{x^2}{\varkappa^2 + \varepsilon} + \frac{y^2}{\lambda^2 + \varepsilon} + \frac{z^2}{\mu^2 + \varepsilon} = 1$$

definiert sind, deren drei Wurzeln nach ε die elliptischen Koordinaten des Punktes xyz sind. Für Polarkoordinaten

$$x = r\cos\vartheta \quad , \qquad y = r\sin\vartheta\cos\varphi \quad , \qquad z = r\sin\vartheta\sin\varphi$$

werden die Bewegungsgleichungen

$$(29)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{d^2r}{dt^2} - r\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 - r^2\sin^2\vartheta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 &= \frac{d\Omega}{dr} \quad , \\ d\left(\frac{r^2\dfrac{d\vartheta}{dt}}{dt}\right) - \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 r^2\sin\vartheta\cos\vartheta &= \frac{d\Omega}{d\vartheta} \quad , \\ \frac{d\left(r^2\sin^2\vartheta\dfrac{d\varphi}{dt}\right)}{dt} &= \frac{d\Omega}{d\varphi} \quad , \end{aligned}\right.$$

und die Kontinuitätsgleichung wird

$$D = \frac{r_0^2\sin\vartheta_0}{r^2\sin\vartheta} \quad ,$$

wo die Determinante D aus den Differentialquotienten der $r\,\vartheta\,\varphi$ nach den $r_0\,\vartheta_0\,\varphi_0$ gebildet ist. Endlich werden für zylindrische Koordinaten

$$x = r\cos\vartheta \quad , \qquad y = r\sin\vartheta \quad , \qquad z = z$$

die Bewegungsgleichungen

$$(30)\qquad \frac{d^2r}{dt^2} - r\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 = \frac{d\Omega}{dr} \quad , \qquad \frac{d\left(r^2\dfrac{d\vartheta}{dt}\right)}{dt} = \frac{d\Omega}{d\vartheta} \quad , \qquad \frac{d^2z}{dt^2} = \frac{d\Omega}{dz} \quad ,$$

und die Kontinutätsgleichung

$$D_{r\vartheta z} = \frac{r_0}{r} \quad .$$

Von den verschiedenen in neuerer Zeit gemachten Transformationsvorschlägen sei hier nur der von PACI[1] erwähnt. Die z-Achse sei die Tangente an die Richtung der Bewegung, die x- und y-Achse Tangenten an die Krümmungslinien der auf der Bewegungsrichtung senkrechten Fläche, r und r' deren Krümmungsradien, σ und σ' die Bogen der betreffenden Krümmungslinien; ω die Geschwindigkeit, $\alpha\beta\gamma$ ihre Richtungswinkel, R der Krümmungsradius der Stromlinie s (s. w. u.), $\xi\eta$ ihre Richtungswinkel, endlich ϑ und φ durch die Gleichungen $\cos\alpha = \sin\vartheta\cos\varphi$, $\cos\beta = \sin\varphi$, $\cos\gamma = \cos\vartheta$ definiert; dann werden die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial\sigma} &= X - \omega\cos\varphi\frac{\partial\vartheta}{\partial t} - \frac{\omega^2}{R}\cos\xi \quad , \\ \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial\sigma'} &= Y - \omega\sin\varphi\frac{\partial\vartheta}{\partial t} - \frac{\omega^2}{R}\cos\eta \quad , \\ \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial s} &= Z - \frac{\partial\omega}{\partial t} - \omega\frac{\partial\omega}{\partial s} \quad , \\ \frac{\partial\varrho}{\partial t} + \varrho\,\omega\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right) &+ \frac{\partial(\varrho\,\omega)}{\partial s} = 0 \quad . \end{aligned}$$

In gewissen Fällen scheint die Anwendung dieser Gleichungen nicht ohne Vorteile zu sein.

[1] P. PACI, Nuov. Cim. (3) 9. 49. 1881.

Transformationen von Clebsch.[1] 1. CLEBSCH hat die Bemerkung gemacht, daß die Gleichung (8) identisch ist mit derjenigen, die von den Unterdeterminanten der Funktionaldeterminante dreier Größen $a\,a_1\,a_2$ nach $x\,y\,z$ in bezug auf eine derselben, z. B. a, erfüllt wird. Mit Rücksicht hierauf erhält man, wenn die Bewegung von t unabhängig, d. h. stationär ist (s. w. u.), $U = \frac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2)$, also die kinetische Energie der Masseneinheit und F eine Funktion von $a_1\,a_2$ ist, aus den EULERschen Gleichungen die folgenden Gleichungen:

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial U}{\partial\frac{\partial a_1}{\partial x}} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial U}{\partial\frac{\partial a_1}{\partial y}} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial U}{\partial\frac{\partial a_1}{\partial z}} + \frac{\partial F(a_1, a_2)}{\partial a_1} = 0 \quad ,$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial U}{\partial\frac{\partial a_2}{\partial x}} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial U}{\partial\frac{\partial a_2}{\partial y}} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial U}{\partial\frac{\partial a_2}{\partial z}} + \frac{\partial F(a_1, a_2)}{\partial a_2} = 0 \quad ,$$

und diese Gleichungen haben den Vorteil, daß man die Integrale

$$a_1 = \text{const} \quad , \qquad a_2 = \text{const}$$

sofort angeben kann. In den Schnittkurven der hierdurch dargestellten Flächen geht die Bewegung vor sich, und der Druck ist bestimmt durch die Gleichung

$$p = \varrho(V - U) + F \quad .$$

2. Wenn die Bewegung nicht stationär ist, wird die erste Methode sehr kompliziert. Für diesen Fall hat aber CLEBSCH eine andere Substitution angegeben, die allgemein von großer Bedeutung ist. Sie lautet

$$(31) \qquad u = \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \chi\frac{\partial\psi}{\partial x} \quad , \qquad v = \frac{\partial\varphi}{\partial y} + \chi\frac{\partial\psi}{\partial y} \quad , \qquad w = \frac{\partial\varphi}{\partial z} + \chi\frac{\partial\psi}{\partial z} \quad ,$$

gibt also die Gleichungen

$$\frac{\partial\chi}{\partial t} + u\frac{\partial\chi}{\partial x} + v\frac{\partial\chi}{\partial y} + w\frac{\partial\chi}{\partial z} = 0 \quad ,$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} + u\frac{\partial\psi}{\partial x} + v\frac{\partial\psi}{\partial y} + w\frac{\partial\psi}{\partial z} = 0 \quad ,$$

und führt, in Verbindung mit (8), zu den Integralen

$$\chi = \text{const} \quad , \qquad \psi = \text{const} \quad .$$

Die Bedeutung der Gleichungen (31) wird sofort deutlich hervortreten. Es sei hier noch auf die Beziehung dieser Darstellung zu derjenigen von PACI (p. 944) aufmerksam gemacht, sowie auf eine diese Transformation betreffende Abhandlung von HILL. Ferner sei eine von SILBERSTEIN gemachte Bemerkung angeführt, daß unter einer gewissen Voraussetzung die Flächenscharen $\varphi = \text{const}$, $\chi = \text{const}$, $\psi = \text{const}$ gemeinsame Schnittlinien haben.[2]

Die beiden Arten von Flüssigkeitsbewegung. Bei der Mannigfaltigkeit der Bewegungserscheinungen, die Flüssigkeiten darbieten, ist die Erlangung eines obersten Einteilungsprinzips von besonderer Wichtigkeit. Mit hierhergehörigen Betrachtungen haben sich schon LAGRANGE und EULER beschäftigt, vollständig gelöst wurde aber die Aufgabe erst durch v. HELMHOLTZ.[3] Schon die Glei-

[1] A. CLEBSCH, CRELLES Journ. **56**. 1. 1859. — [2] E. A. HILL, Quart. Journ. of Math. **17**. 1880 und Proc. Roy. Soc. **36**. 279. 1884. — L. SILBERSTEIN, Krakauer Anz. 1895. p. 17. — [3] H. v. HELMHOLTZ, CRELLES Journ. **55**. 25. 1858; Wiss. Abh. **1**. 101.

chungen (31) zeigen, daß man verhältnismäßig einfache Flüssigkeitsbewegungen erhalten wird, wenn man nur je das erste Glied beibehält, also

$$(32) \qquad u = -\frac{\partial\varphi}{\partial x}\ , \qquad v = -\frac{\partial\varphi}{\partial y}\ , \qquad w = -\frac{\partial\varphi}{\partial z}$$

setzt; das Vorzeichen wurde hierbei verkehrt, um mit dem Kräftepotential und der physikalischen Anschauung in besserem Einklang zu bleiben. Die Komponenten der Geschwindigkeit sind dann also die negativen Differentialquotienten einer und derselben Funktion φ, die v. HELMHOLTZ demgemäß Geschwindigkeitspotential nennt, nach den Koordinatenachsen; und die Kontinuitätsgleichung (8) wird

$$(33) \qquad \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0$$

oder kurz

$$(34) \qquad \Delta\varphi = 0\ ,$$

übereinstimmend mit der Gleichung des Kräftepotentials für außerhalb gelegene Massen. Man vergleiche hierzu den Art. „Potentialtheorie", p. 206ff. Nun erfordern die Gleichungen (32) das Bestehen der Gleichungen

$$(35) \quad \xi = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right) = 0\ , \quad \eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right) = 0\ , \quad \zeta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) = 0\ ,$$

und diese Größen $\xi\,\eta\,\zeta$ sind, wie auch schon bei der Betrachtung fester Körper gezeigt wurde [p. 514, Gleichung (38)], die Drehungsgeschwindigkeiten des betreffenden Teilchens. Man erhält also das Ergebnis: In den Teilen einer Flüssigkeit, in denen ein Geschwindigkeitspotential existiert, finden keine Drehungen der Elementarteilchen (Rotationen, Wirbel) statt. Man kann hiernach unterscheiden:

1. Potentialbewegung der Flüssigkeiten,
2. Wirbelbewegung der Flüssigkeiten.

Nach CRAIG[1] kann man diese Einteilung fortsetzen und folgendermaßen klassifizieren: 1. Die Geschwindigkeitskomponenten $u_0\,v_0\,w_0$ haben ein Potential φ_0. 2. Dies ist nicht der Fall, wohl aber haben die Wirbelkomponenten $u_1\,v_1\,w_1$ ein Potential φ_1. 3. Beides findet nicht statt, aber die aus $u_1\,v_1\,w_1$ ebenso wie diese aus $u_0\,v_0\,w_0$ gebildeten Größen $u_2\,v_2\,w_2$ haben ein Potential φ_2 u. s. w. Dabei bestehen die Beziehungen $u_2 = \Delta u_0$ u. s. w., $u_3 = \Delta u_1$ u. s. w., $u_4 = \Delta\Delta u_0$ u. s. w.

Durch Einführung von $\xi\,\eta\,\zeta$ kann man die Bewegungsgleichungen, wenn man zur Abkürzung die Geschwindigkeit gleich G und

$$\int\frac{dp}{\varrho} - (C - V) + \frac{1}{2}G^2 = R$$

setzt, auf die von LAMB[2] angegebene Form

$$(36) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} + 2(w\eta - v\zeta) + \dfrac{\partial R}{\partial x} = 0\ , \quad \dfrac{\partial v}{\partial t} + 2(u\zeta - w\xi) + \dfrac{\partial R}{\partial y} = 0\ , \\ \dfrac{\partial w}{\partial t} + 2(v\xi - u\eta) + \dfrac{\partial R}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

bringen, welche für Potentialbewegung in die einfachere

$$(37) \qquad \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial x} = 0\ , \qquad \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial y} = 0\ , \qquad \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial z} = 0$$

übergeht.

[1] T. CRAIG, United States Coast and Geod. Survey 1881; s. auch: H. ROWLAND, Amer. Journ. Math. 3. 226. 1881. — [2] H. LAMB, Einl. in die Hydrodynamik, deutsch von REIFF, Tübingen 1884, p. 27.

Ihre volle Berechtigung und Bedeutung erhält die Einteilung der Hydrodynamik in Potentialbewegung und Wirbelbewegung erst durch die folgende, übrigens auch an sich wichtige Betrachtung. Wenn man die zweite der LAGRANGEschen Gleichungen (14) nach c, die dritte nach b differenziert, sie dann voneinander abzieht und analog mit der dritten und ersten, sowie mit der ersten und zweiten verfährt, so erhält man, wenn $A'B'C'$ von der Zeit unabhängige Größen, also lediglich Funktionen von abc sind:

$$(38)\quad \left\{\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial u}{\partial c}\frac{\partial x}{\partial b}-\frac{\partial u}{\partial b}\frac{\partial x}{\partial c}\right)+\left(\frac{\partial v}{\partial c}\frac{\partial y}{\partial b}-\frac{\partial v}{\partial b}\frac{\partial y}{\partial c}\right)+\left(\frac{\partial w}{\partial c}\frac{\partial z}{\partial b}-\frac{\partial w}{\partial b}\frac{\partial z}{\partial c}\right)=2A',\\
&\left(\frac{\partial u}{\partial a}\frac{\partial x}{\partial c}-\frac{\partial u}{\partial c}\frac{\partial x}{\partial a}\right)+\left(\frac{\partial v}{\partial a}\frac{\partial y}{\partial c}-\frac{\partial v}{\partial c}\frac{\partial y}{\partial a}\right)+\left(\frac{\partial w}{\partial a}\frac{\partial z}{\partial c}-\frac{\partial w}{\partial c}\frac{\partial z}{\partial a}\right)=2B',\\
&\left(\frac{\partial u}{\partial b}\frac{\partial x}{\partial a}-\frac{\partial u}{\partial a}\frac{\partial x}{\partial b}\right)+\left(\frac{\partial v}{\partial b}\frac{\partial y}{\partial a}-\frac{\partial v}{\partial a}\frac{\partial y}{\partial b}\right)+\left(\frac{\partial w}{\partial b}\frac{\partial z}{\partial a}-\frac{\partial w}{\partial a}\frac{\partial z}{\partial b}\right)=2C'.
\end{aligned}\right.$$

Es möge darauf hingewiesen werden, daß die Gleichungen gewissermaßen den Flächensätzen entsprechen (p. 336). Multipliziert man jetzt die erhaltenen Gleichungen zuerst mit $\partial x/\partial a$, $\partial x/\partial b$, $\partial x/\partial c$, dann mit $\partial y/\partial a$, $\partial y/\partial b$, $\partial y/\partial c$, endlich mit $\partial z/\partial a$, $\partial z/\partial b$, $\partial z/\partial c$ und addiert sie jedesmal, so erhält man, wenn ABC neue, von der Zeit unabhängige Größen sind:

$$(39)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial z}\right)=A\frac{\partial x}{\partial a}+B\frac{\partial x}{\partial b}+C\frac{\partial x}{\partial c},\\
&\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z}-\frac{\partial w}{\partial x}\right)=A\frac{\partial y}{\partial a}+B\frac{\partial y}{\partial b}+C\frac{\partial y}{\partial c},\\
&\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x}-\frac{\partial u}{\partial y}\right)=A\frac{\partial z}{\partial a}+B\frac{\partial z}{\partial b}+C\frac{\partial z}{\partial c}.
\end{aligned}\right.$$

Setzt man hierin für xyz ihre Anfangswerte abc, so sieht man, daß ABC die Anfangswerte der Drehungskomponenten sind, und die Gleichungen (39) zeigen, welche Werte diese Größen im Laufe der Zeit annehmen. Für Punkte abc der Flüssigkeit, für die $A = 0$, $B = 0$, $C = 0$ ist, sind, wie man sieht, die Drehungskomponenten jederzeit gleich null; man erhält also den Satz: Ein Flüssigkeitsteilchen, das zu irgend einer Zeit nicht rotiert, rotiert niemals.[1] Damit ist gezeigt, daß Potentialbewegung niemals in Wirbelbewegung übergehen kann und umgekehrt, daß dies also in der Tat zwei streng geschiedene Klassen von Flüssigkeitsbewegung sind. Natürlich gilt dies nur für ideale Flüssigkeiten; in den wirklichen Flüssigkeiten können infolge der Reibung (oder auch anderer Einwirkungen) Wirbel entstehen und vergehen, wie man dies tatsächlich fast alltäglich beobachtet.

Relative Bewegung der Flüssigkeitsteilchen. Die für feste elastische Körper auf p. 510 bis 518 durchgeführte Analyse der Bewegungsvorgänge läßt sich natürlich auch auf Flüssigkeiten übertragen, und es ist zugleich einleuchtend, daß sich hier zahlreiche, den Flüssigkeiten eigentümliche oder für sie mindestens eine besondere Bedeutung erlangende Sätze und Beziehungen ergeben werden. Es ist, nächst v. HELMHOLTZ[2], das Verdienst BELTRAMIS[3], diese Untersuchungen durchgeführt zu haben. Es wird zunächst die Lösung der Aufgabe gegeben,

---

[1] Über die Geschichte dieses Satzes, an der insbesondere CAUCHY, STOKES, V. HELMHOLTZ und Sir W. THOMSON beteiligt sind, s. LAMB, Einleitung in die Hydrodynamik, übers. v. REIFF, Tübingen 1884, p. 29 u. s. w. — Einen von den EULERschen Gleichungen ausgehenden Beweis des Satzes gibt J. WEINGARTEN, Sitz.-Ber. math. Ges. **1.** 2. 1902. — [2] H. v. HELMHOLTZ, CRELLES Journ. **55.** 25. 1858; Wiss. Abh. **1.** 101. — [3] L. BELTRAMI, Mem. di Bologna. **1.** 431; **2.** 381; **3.** 349. 1871—73.

dasjenige ursprüngliche Ellipsoid zu finden, das augenblicklich gerade eine Kugel ist; dabei ist Mittelpunkt Mittelpunkt, Oberfläche Oberfläche und die konjugierten Durchmesser sind konjugierte Durchmesser geblieben. Die drei Richtungen, die hiernach stets aufeinander senkrecht bleiben, heißen auch hier Hauptrichtungen, es wird die lineare und die räumliche Dilatation eingeführt und letztere für inkompressible Flüssigkeiten null gesetzt, was zur Kontinuitätsgleichung führt. Ohne weiteres ergibt sich alsdann, daß die Flüssigkeitsbewegung in drei Teile zerfällt, eine Verschiebung, eine Drehung und eine Ausdehnung oder Zusammenziehung; der letztgenannte Teil kann passend als Fluiditätsbewegung bezeichnet werden.

Auf etwas anderem Wege hat später REIFF[1] das Problem behandelt; es wird von den Unstimmigkeiten ausgegangen, die BERTRAND veranlaßt hatten, die HELMHOLTZschen Ausführungen anzugreifen, und es wird deshalb das Wesen der Flüssigkeitsbewegung, namentlich der Rotation der Teilchen, nochmals, und zwar im Gegensatz zu dem analytischen Verfahren BELTRAMIS, auf synthetischem Wege verfolgt. Das Ergebnis stimmt im allgemeinen mit denen von HELMHOLTZ und BELTRAMI überein; nur wird gezeigt, welche Vorteile es bietet, die Zerlegung in Rotation und lineare (statt räumlicher) Dilatation vorzunehmen. Schließlich wird eine rein rotatorische (starre) mit einer rein dilatatorischen Bewegung (Potentialbewegung s. w. u.) zusammengesetzt und eine entsprechende Darstellung der Geschwindigkeitskomponenten angegeben. An diesen Andeutungen über die Hydrokinematik muß es genügen.

Geometrische Ähnlichkeit. Nachdem schon NEWTON auf gewisse geometrische Ähnlichkeitsbeziehungen aufmerksam gemacht hatte, hat v. HELMHOLTZ diese Idee streng formuliert. Hat man nämlich ein System von Größen — Geschwindigkeitskomponenten, Dichte, Reibung, Druck, Zeit, Koordinaten — das den hydrodynamischen Gleichungen genügt, so erhält man ein neues solches System, wenn man die einzelnen Systemgrößen mit Faktoren multipliziert, also gewissermaßen „vergrößert" (oder auch verkleinert). Dabei wird, wenn n der Faktor für die Geschwindigkeit, q der für die Reibung und r der für die Dichte ist, der für die Koordinaten gleich q/n, der für die Zeit q/n^2 und der für den Druck $n^2 r$; beim Einsetzen erhalten nämlich alle Glieder der Kontinuitätsgleichung den Faktor rn^2/q, alle Glieder der Hauptgleichungen den Faktor n^3/q. Für inkompressible Flüssigkeiten ist hiermit alles, bei willkürlichem n, bestimmt, für Gase bei konstanter. Temperatur kommt noch der Druck-Dichte-Koeffizient in Frage, sein Vergrößerungsfaktor ist gleich n^2, womit auch n bestimmt ist (n^2 ist das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit). Nicht ganz so einfach sind die Grenzbedingungen zu übertragen, und es macht sich hier eine Unterscheidung verschiedener Fälle nötig; es sei nur so viel angeführt, daß sich durch die freie Oberfläche auch bei einer tropfbaren Flüssigkeit der Faktor n bestimmt. Ist andererseits die Reibung null, handelt es sich also um eine ideale Flüssigkeit, so wird q unbestimmt, und man darf die Dimensionen und Geschwindigkeiten in beliebigem Verhältnis ändern. Von der Anwendung, die v. HELMHOLTZ hiervon auf die Bewegung von Schiffen und Luftschiffen gemacht hat, wird später die Rede sein.[2]

Potentialbewegung. Führt man in die EULERschen Gleichungen (13) das Geschwindigkeitspotential ein, multipliziert sie mit dx, dy, dz, so erhält man eine Gleichung, welche sich integrieren läßt und damit zu folgender, dem Satze von der Erhaltung der Energie entsprechenden Gleichung führt:

---

[1] R. REIFF, Über die Prinzipien der neueren Hydrodynamik. Tüb. 1882. — [2] H. v. HELMHOLTZ, Berl. Ber. 1873. p. 501; Ges. Abh. **1.** 158. — Eine Erweiterung mit Rücksicht auf Wärmeleitung hat JOUGUET gegeben: C. R. **141.** 346. 1905. — Man vergleiche ferner: Lord RAYLEIGH, Th. of sound. **2.** 287. — O. REYNOLDS, Trans. Roy. Soc. **174.** 1883.

$$(40)\qquad f(t) + \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right] = C - (V + P) \quad ,$$

oder kurz, wenn G die Geschwindigkeit ist:

$$(41)\qquad f(t) + \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}G^2 = C - (V + P) \quad ;$$

$f(t)$ ist hierin lediglich eine Funktion der Zeit, kann aber unter Umständen auch eine Konstante werden. Wie man sieht, stellt diese Gleichung, bei gegebenem V, eine Beziehung zwischen dem in P enthaltenen Druck p [s. Gleichungen (11) und (12)] und der Geschwindigkeit dar. Man nennt diesen Druck den hydrodynamischen oder hydraulischen Druck; er ist von dem hydrostatischen, bei ruhenden Flüssigkeiten stattfindenden Drucke wesentlich verschieden und desto kleiner, je größer die Geschwindigkeit wird.

Die Gleichung (26) in Verbindung mit der Gleichung (34) $\Delta\varphi = 0$ genügt zur Bestimmung der beiden Unbekannten p und φ; und da man aus φ unmittelbar $u\,v\,w$ findet, so enthalten die beiden angegebenen Gleichungen die vollständige Grundlage für die Potentialbewegung inkompressibler Flüssigkeiten.

Die wichtigsten Eigenschaften, die φ hat, und die zum Teil mit den Eigenschaften des Kräftepotentials analog sind, sind folgende. Seine Differentialquotienten nach x, y, z, t sind eindeutige Funktionen; für die ersten drei ist dies nach ihrer Bedeutung als Geschwindigkeitkomponenten an sich klar, für $\partial\varphi/\partial t$ folgt es aus Gleichung (40), wo alle übrigen Größen eindeutig sind. Ob φ selbst eindeutig ist, hängt dagegen von der Natur des Raumes ab, den die Flüssigkeit erfüllt. In einem einfach zusammenhängenden Raume läßt sich eine Linie zwischen zwei Punkten in jede andere Linie zwischen denselben beiden Punkten stetig überführen, und jede geschlossene Linie läßt sich durch stetige Verkleinerung auf einen ihrer Punkte reduzieren. In einem einfach zusammenhängenden Raume muß daher φ eindeutig sein. Dagegen kann es in einem mehrfach zusammenhängenden Raume, z. B. in einem Ringe, mehrdeutig sein.

Wie das Kräftepotential, so führt auch das Geschwindigkeitspotential zu einer bestimmten geometrischen Vorstellung. Die Flächen

$$(42)\qquad \varphi = \text{const}$$

sind die Flächen gleichen Geschwindigkeitspotentials und können der Analogie halber, wenn eine Verwechselung mit den Flächen $V = \text{const}$ ausgeschlossen ist, Niveauflächen genannt werden. Auf ihnen senkrecht stehen die durch die Gleichungen

$$(43)\qquad \frac{\partial\varphi}{\partial x} : \frac{\partial\varphi}{\partial y} : \frac{\partial\varphi}{\partial z} = dx : dy : dz$$

bestimmten „Stromlinien", welche überall mit der Bewegungsrichtung zusammenfallen, aber im allgemeinen nicht mit den Bahnlinien der Teilchen identisch sind; letzteres geht schon daraus hervor, daß die Stromlinien sich mit der Zeit ändern, während doch die Bahnlinien ganz bestimmte Linien sind. Man kann die beiden Arten von Kurven am besten so unterscheiden: Die Bahnlinie enthält die Bahnelemente eines und desselben Teilchens zu verschiedenen Zeiten, die Stromlinie enthält die Bahnelemente verschiedener Teilchen in einem bestimmten Augenblick. Identisch werden beide Kurven nur in dem Falle werden, wo die Bewegung an jedem Orte von der Zeit unabhängig ist. Derartige Bewegungen, wie sie näherungsweise von Flüssen, Wasserfällen, Springbrunnen u. s. w. dargestellt werden, heißen stationäre Bewegungen. Man kann sie auch durch den Ausspruch charakterisieren, daß, während bei den übrigen Bewegungen die materiellen Flüssigkeitsteilchen die Träger der Erscheinungen sind, diese als

solche bei den stationären Bewegungen gar keine Rolle spielen; die Erscheinungen sind lediglich an den Ort gebunden, und die Teilchen, die nacheinander an denselben Ort gelangen, setzen an diesem die Bewegungen fort, die sie dort vorgefunden haben.

Die Komponente der Geschwindigkeit in irgend einer Richtung l ist gleich dem Gefälle des G.-P. in dieser Richtung, d. h. gleich $-\partial\varphi/\partial l$; versteht man also unter n die in einem Punkte einer Niveaufläche errichtete Normale, so ist $-\partial\varphi/\partial n$ die Geschwindigkeit in diesem Punkte selbst. Stellt man sich vor, daß von den unendlich vielen Niveauflächen solche ausgewählt sind, für die φ eine konstante Differenz von Fläche zu Fläche hat, so findet man, daß die Geschwindigkeit in irgend einem Punkte umgekehrt proportional ist dem Abstand zweier benachbarter Niveauflächen in der Nähe dieses Punktes.

Durch unendlich viele unendlich benachbarte Stromlinien wird ein „Stromfaden" abgegrenzt. Ein solcher Stromfaden kann, wie man leicht einsieht, nicht innerhalb der Flüssigkeit plötzlich enden; er läuft daher entweder in sich zurück, was nach dem obigen nur in mehrfach zusammenhängenden Räumen möglich ist, oder er endigt in der Begrenzung der Flüssigkeit und zwar, da die feste Wandung ausgeschlossen ist, in der freien Oberfläche. Schon hieraus, noch deutlicher aber aus folgender Betrachtung, ergibt sich ein für die Potentialbewegung wichtiger Satz. Ist nämlich eine Flüssigkeit ringsum von festen Wänden begrenzt, so muß für diese Begrenzung offenbar $\partial\varphi/\partial n = 0$ sein. Nun ergibt eine bekannte Beziehung zwischen Raum- und Oberflächenintegralen die Gleichung

$$(44)\qquad \int d\tau\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]=-\int dl\,\varphi\,\frac{\partial\varphi}{\partial n}\quad .$$

Man findet also, da hiernach auch im ganzen Innern die Differentialquotienten von φ, d. h. die Geschwindigkeitskomponenten verschwinden, den Satz: Innerhalb eines von festen Wänden vollständig begrenzten, einfach zusammenhängenden Raumes ist eine Potentialbewegung einer inkompressiblen Flüssigkeit nicht möglich. Ist die Oberfläche der Flüssigkeit teils fest begrenzt, also $\partial\varphi/\partial n = 0$, teils frei und hier $\partial\varphi/\partial n$ überall gegeben, so ist in einem einfach zusammenhängenden Raume die Flüssigkeitsbewegung eindeutig bestimmt; in einem mehrfach zusammenhängenden Raume hingegen können dann immer noch verschiedene Bewegungen möglich sein.

Das Geschwindigkeitspotential genügt für einen Teil der inkompressiblen Flüssigkeit, deren Oberflächenelement ds die Normale n hat, offenbar der Gleichung

$$(45)\qquad \int \frac{\partial\varphi}{\partial n}\,ds = 0 \quad ,$$

da in den betreffenden Raum notwendig ebensoviel Flüssigkeit ein- wie austritt; diese Gleichung ist eben mit der LAPLACEschen (34) äquivalent. Wendet man dies auf ein von zwei Querschnitten begrenztes Stück eines Stromfadens an, so findet man den Satz

$$(46)\qquad q\,G = \text{const} \quad ,$$

in Worten: Das Produkt der Geschwindigkeit in den Querschnitt ist längs des ganzen Stromfadens konstant. Die Anwendung der Gleichung (45) auf einen von einer Kugel begrenzten Teil einer Flüssigkeit zeigt ferner, daß der Mittelwert von φ auf der Oberfläche der Kugel gleich dem Werte in ihrem Mittelpunkte ist. Hieraus folgt, daß im Innern einer Flüssigkeit das Geschwindigkeitspotential weder ein Maximum noch ein Minimum werden kann. Die Geschwindigkeit selbst kann im Innern wohl ein Minimum, aber kein Maximum werden; die größten vorkommenden Geschwindigkeiten treten also stets in der Oberfläche auf (wohlverstanden für einfach zusammenhängende Räume).

Strömung, Zirkulation, Stromfunktion. Für das anschauliche Verständnis der Bewegung von Flüssigkeiten ist eine Reihe von Begriffen bedeutsam, die von englischen Autoren, namentlich von THOMSON (jetzt Lord KELVIN) und STOKES eingeführt worden sind. Ist dl das Element irgend einer Linie in der Flüssigkeit und u_l die Geschwindigkeit längs dl, so heißt das Integral

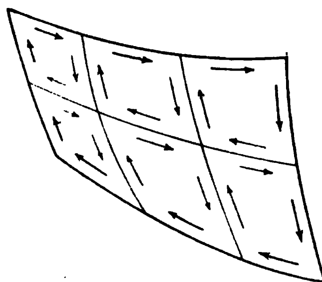
$$(47) \qquad \int (u\,dx + v\,dy + w\,dz) = \int dl \left(u\frac{dx}{dl} + v\frac{dy}{dl} + w\frac{dz}{dl} \right) = \int u_l\,dl \quad ,$$

genommen längs irgend einer Linie $ABCD$, die Strömung der Flüssigkeit von A nach D. Die Strömung von A nach D ist gleich der Summe der Strömungen von A nach B, von B nach C, und von C nach D; die Strömung von D über C und B nach A ist gleich und entgegengesetzt der von A über B und C nach D. Dagegen ist die Strömung von A über andere Zwischenpunkte B' und C' nach D im allgemeinen nicht gleich der über $ABCD$; das gilt vielmehr nur dann, wenn es sich um Potentialbewegung (wirbelfreie Bewegung) handelt und wenn die beiden Wege ineinander durch stetige Veränderung übergeführt werden können, was in einfach zusammenhängenden Räumen immer, in mehrfach zusammenängenden Räumen dagegen nur in bestimmten Fällen möglich ist; die Strömungen zwischen denselben beiden Punkten auf zwei Wegen, die nicht stetig ineinander übergeführt werden können, sind, von Sonderfällen abgesehen, verschieden.

Fällt der Endpunkt D mit dem Anfangspunkt A zusammen, ist also die Linie $ABCA$ in sich geschlossen, so heißt die Strömung längs ihr die Zirkulation. Die Zirkulation längs $ACBA$ ist der längs $ABCA$ gleich und entgegengesetzt, und zwar ist bei Potentialbewegung jeder der beiden Werte gleich null in einfach zusammenhängenden Räumen und in mehrfach zusammenhängenden dann, wenn sich die geschlossene Linie stetig auf einen Punkt zusammenziehen läßt, ohne daß die Grenzen des von Flüssigkeit erfüllten Raumes überschritten werden. Um bei Wirbelbewegung die Zirkulation näher zu untersuchen, tut man gut, eine unendlich kleine geschlossene Linie zu betrachten; ist die von ihr eingeschlossene Fläche df und sind α, β, γ die Richtungskosinus ihrer Normale, so kann man die Zirkulation auf die Form

$$2(\alpha\xi + \beta\eta + \gamma\zeta)\,df$$

bringen, d. h. sie ist gleich dem doppelten Produkt der von der Kurve eingeschlossenen Fläche in die auf dieser Fläche senkrechte Komponente der Rotationsgeschwindigkeit. Da man nun eine endliche Fläche immer in einzelne Flächenelemente zerlegen kann, und da von den Zirkulationen um diese Elemente sich alle inneren paarweise aufheben (Figur 330), so daß nur gerade die Zirkulation längs des Randes der ganzen Fläche übrig bleibt, so gilt obiger Satz auch für endliche Gebilde in entsprechend modifizierter Form, nämlich gemäß der Formel:



Figur 330.

$$(48) \qquad \int (u\,dx + v\,dy + w\,dz) = 2\int (\alpha\xi + \beta\eta + \gamma\zeta)\,df \quad .$$

Natürlich kann die Fläche auch mehrere getrennte Ränder, nämlich einen äußeren und beliebig viele innere haben, die äquivalente Zirkulation erfolgt alsdann längs sämtlicher Randkurven. Schließlich sei bemerkt, daß ganz analoge Betrachtungen sich hinsichtlich der Äquivalenz magnetischer Schalen und elektrischer Ströme anstellen lassen, entsprechend dem Charakter der magnetischen Kraft als eines Wirbels elektrischer Kraft (vgl. Bd. 5. 428).

Bei Potentialbewegungen ist die Strömung nach dem Gesagten eine reine Zustandsfunktion, und zwar gemäß der Gleichung

$$-\varphi = \int (u\,dx + v\,dy + w\,dz) \tag{49}$$

identisch mit dem Geschwindigkeitspotential, gerechnet von seinem für den Anfangspunkt der Kurve gültigen Werte aus. Die Strömung erfüllt also hier die LAPLACEsche Gleichung, es gelten für sie alle die Sätze, die aus den Theoremen von GREEN und GAUSS sowie aus deren Verallgemeinerungen durch THOMSON fließen; es kann darauf in der Hauptsache hier nicht eingegangen und nur folgendes angeführt werden. In einem n-fach zusammenhängenden Raume gibt es n unabhängige, d. h. nicht aufeinander reduzierbare Ringe (geschlossene Kurven), die entsprechenden Zirkulationen seien $c_1, c_2, \ldots c_n$. Jeder weitere Ring läßt sich dann aus den obigen, geeignet oft (p-mal) und in geeignetem Sinne (Vorzeichen) genommenen in überführbarer Weise zusammensetzen, und folglich ist die Zirkulation in ihm

$$p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \cdots + p_n c_n \ .$$

Da nun irgend zwei Kurven, die die gegebenen Punkte A und D verbinden, einen Ring bilden, so unterscheidet sich die Strömung längs dieser beiden Kurven um einen Ausdruck der obigen Art. Die Größen $c_1, c_2, \ldots c_n$ heißen nach THOMSON die zyklischen Konstanten der Strömung bezw. des Geschwindigkeitspotentials.

Dem Begriff der Strömung kann man nun noch einen anderen gegenüberstellen, genauer gesagt: der Strömung längs einer Kurve kann man die durch eine Kurve AD gegenüberstellen. Es sei dl ein Element der als eben vorausgesetzten Kurve, und es seien λ, μ die Richtungskosinus ihrer Normale in ihrer Ebene, der xy-Ebene, dann heißt die Größe

$$\psi = \int (\lambda u + \mu v)\, dl \tag{50}$$

die Stromfunktion; dabei kann man den Anfangspunkt A als fest betrachten, und es ist alsdann ψ eine Funktion der Lage von D; diese Funktion kann wiederum, ganz entsprechend wie φ, ein- oder mehrdeutig sein, im letzteren Falle gehören ihr ebenfalls gewisse zyklische Konstanten zu. Wenn sich der Punkt D so bewegt, daß sich der Wert der Stromfunktion nicht ändert, so beschreibt er eine Kurve, durch die hindurch keine Flüssigkeit strömt, d. h. eine Stromlinie; die Linien

$$\psi = \text{const} \tag{51}$$

sind also die Stromlinien. Wie aus φ, so kann man auch aus ψ die Komponenten u und v der Geschwindigkeit durch Differentiation ableiten; hier ist aber

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y} \ , \qquad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \ ; \tag{52}$$

übrigens gelten die obigen Formeln unabhängig von der Existenz des Geschwindigkeitspotentials φ. Existiert dieses aber, so werden die Verhältnisse in sehr einfacher Weise durch die beiden zweidimensionalen LAPLACEschen Gleichungen und durch die die Orthogonalität der beiden Funktionen ausdrückende Gleichung dargestellt:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0 \ , \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0 \ , \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\frac{\partial \psi}{\partial y} = 0 \ ; \tag{53}$$

hieran wird in dem folgenden Artikel angeknüpft werden. Die Stromfunktion kann natürlich im Prinzip auch auf den dreidimensionalen Raum ausgedehnt,

d. h. für die Strömung durch Flächen hindurch definiert werden; bei der Ausgestaltung ergeben sich aber Schwierigkeiten, auf die hier nicht eingegangen werden kann.[1]

Ergänzungen zur allgemeinen Theorie. Im vorstehenden ist die allgemeine Grundlegung der Hydrodynamik in der Form gegeben, wie sie nun schon seit längerer Zeit als im ganzen feststehend bezeichnet werden darf. Einzelfragen und kritische Exkurse sind mit wenigen Ausnahmen nicht eingeflochten, um den Überblick nicht zu stören. Auch ist die dahin gehörige Literatur so ausgedehnt — namentlich die englische und französische — und das positive Ergebnis relativ so unbeträchtlich, daß auf die Anführung des meisten hier verzichtet werden kann und muß; von dem älteren findet man vieles in den zitierten historischen Schriften von AUERBACH, BRILLOUIN und HICKS erwähnt. Von den Arbeiten der neuesten Zeit kann auch nur einiges kurz herausgehoben werden, und zwar etwa folgendes.

1. Von mehreren Seiten ist auf die Unklarheit hingewiesen worden, die darin liegt, daß man den Druck als variabel, die Dichte aber als konstant ansieht; man müßte offenbar strenger sagen: die Änderungen der Dichte sind von kleinerer Größenordnung als die Änderungen des Druckes. Einen analytisch deutlichen Ausdruck hierfür hat z. B. SCHÜTZ in der Forderung aufgestellt: die bestimmten Integrale

$$\int \frac{\partial \varrho}{\partial t} dt \quad , \quad \int \frac{\partial \varrho}{\partial x} dx \quad , \quad \int \frac{\partial \varrho}{\partial y} dy \quad , \quad \int \frac{\partial \varrho}{\partial z} dz \quad ,$$

genommen über jede angebbare Integrationsstrecke, müssen Beträge liefern, die kleiner sind als jede angebbare Größe, das ist die für die Inkompresssibilität einer Flüssigkeit notwendige und hinreichende Bedingung; dagegen dürfen die Größen

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} \quad , \quad \frac{\partial \varrho}{\partial x} \quad , \quad \frac{\partial \varrho}{\partial y} \quad , \quad \frac{\partial \varrho}{\partial z}$$

selbst und ferner die Integrale

$$\int \frac{\partial \varrho}{\partial t} dx \quad , \quad \int \frac{\partial \varrho}{\partial x} dt \quad , \quad \int \frac{\partial \varrho}{\partial x} dy \text{ u. s. w.}$$

im allgemeinen endliche Beträge repräsentieren. Unterliegt die Dichte bei einem Problem im Laufe der Rechnung keinerlei Differenzieroperationen, so darf man sie unbedenklich schon zu Anfang gleich einer Konstanten setzen; andernfalls muß man sie als Variable führen und darf erst an geeigneter Stelle den durch die obigen Bedingungen angezeigten Übergang machen. — Die einfachste Form, die man dem Ausdruck für die Dichte geben kann, ist offenbar, wenn c eine kleine Konstante ist:

$$\varrho = \varrho_0 [1 + c(p - p_0)] \quad .$$

2. Die Kontinuitätsgleichung läßt sich noch auf verschiedene, unter gewissen Umständen wertvolle Formen bringen; eine von ihnen, die von TOUCHE angegeben wurde, sei hier angeführt. Sie lautet, wenn ds, ds' und ds'' die Elemente der Trajektorie, der Hauptnormale und der Binormale, dw' und dw'' die Winkel zwischen ds und den im Endpunkt von ds' bezw. ds'' an die Trajektorie gelegten Tangenten sind und v die Geschwindigkeit nach der Trajektorie bedeutet:

[1] Die vorstehenden Begriffe und Ideen haben sich nach und nach entwickelt, und die Literatur ist schwer zusammenzufassen; von grundlegenden Arbeiten sind hervorzuheben die von C. G. STOKES, namentlich Trans. Cambr. phil. Soc. **7** u. **8**. 1842 u. 1843, sowie die von W. THOMSON (später Lord KELVIN), namentlich Cambr. and Dubl. math. Journ. **4**. 1849; Trans. Edinb. Soc. **25**. 219. 1867; Phil. Mag. 1871 u. f.

$$\frac{d\varrho}{dt} + v\frac{d\varrho}{ds} + \varrho\frac{dv}{ds} - \varrho v\frac{dw'}{ds'} - \varrho v\frac{dw''}{ds''} = 0$$

oder einfacher, da für eine Druckdifferenz in den beiden zur Bewegung senkrechten Richtungen ds' und ds'' auch in einer bewegten Flüssigkeit kein Grund vorhanden ist, daraus aber die Gleichheit von dw' und dw'' folgt:

(54) $$\frac{d\varrho}{dt} + v\frac{d\varrho}{ds} + \varrho\frac{dv}{ds} - 2\varrho v\frac{dw''}{ds''} = 0 \quad .$$

3. Die Gleichung $\Delta\varphi = 0$ hat, wie gesagt, eindeutige und mehrdeutige Integrale; um die letzteren darzustellen, kann man nach WEINGARTEN die HESSEsche Determinante verschwinden lassen, wobei zwischen den drei ersten Differentialquotienten eine Gleichung besteht; faßt man jene als rechtwinklige Koordinaten eines Punktes im Raume auf, so wird diese die Gleichung einer Minimalfläche. Wenn nun diese Minimalfläche eine sphärische Asymptotenlinie besitzt oder von einer Kugel längs einer Linie berührt werden kann, so leistet die Lösung der Bedingung der Existenz einer freien Grenzfläche der Flüssigkeit Genüge, und diese freie Grenzfläche ist alsdann eine abwickelbare oder geradlinige Fläche, wobei die Geraden der letzteren mit konstanter Geschwindigkeit durchströmt werden.

4. Eine neue Form der Grundgleichungen erhält man nach MINCHIN, wenn man neben den Geschwindigkeitskomponenten u, v, w die Komponenten der Rotationsgeschwindigkeit, ξ, η, ζ, sowie die resultierende Geschwindigkeit G in einem Punkte P der Flüssigkeit einführt:

(55) $$\frac{du}{dt} + \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{2}G^2 + \int\frac{dp}{\varrho}\right) + 2(w\eta - v\zeta) = X$$

und zwei analoge. Bedeutet nun R die Komponente der Geschwindigkeit längs der Tangente einer beliebigen durch P gezogenen Kurve, K die entsprechende Kraftkomponente, E die Energie, d. h. den Klammerfaktor im zweiten Gliede obiger Gleichung und D das Volumen des Tetraeders aus G, der resultierenden Drehungsgeschwindigkeit und der Längeneinheit jener Tangente, so ergibt sich die eine umfassende Grundgleichung:

(56) $$\frac{dR}{dt} + \frac{d\varepsilon}{ds} + 12D = K \quad .$$

Auch V. BJERKNES hat eine besondere Form der Druckgleichung angegeben; man erhält sie, wenn man G als die Summe zweier Glieder G_1 und kG_2 schreibt, wo k das spezifische Volumen der Flüssigkeit ist; das weitere sehe man im Original.

5. Einer strengeren Fassung ist auch der Satz, daß ein einmal an der Oberfläche befindliches Element diese niemals verlassen kann, nach der Meinung mehrerer Autoren zu unterwerfen; so schlägt z. B. PETRINI die folgende vor: Wenn die Bewegung weder materielle noch dynamische Diskontinuitäten hat, so befindet sich, von gewissen besonderen Punkten und Linien auf der Oberfläche abgesehen, jedes Oberflächenteilchen mindestens in zwei aufeinanderfolgenden Augenblicken t und $t + dt$ auf ihr, wenn man unendlich kleines von höherer Ordnung als dt vernachlässigt.

6. Die Gleichung für die freie Oberfläche wird von OBERBECK durch Einführung der Energie in die Form

(57) $$E = \tfrac{1}{2}G^2 + V$$

gebracht (G die Geschwindigkeit); sie gilt für stationäre Bewegung und sagt aus, daß die Gesamtenergie der Volumeneinheit der an der freien Oberfläche sich

bewegenden Flüssigkeit überall denselben Wert besitzt. Man erkennt hieran die Grenzen der Gültigkeit der allgemeinen Grundgleichungen; denn obiger Satz darf offenbar nicht auf Teile der freien Oberfläche angewandt werden, die durch Orte unstetiger Energieänderung getrennt sind (Beispiel: Energieverlust am Fuße eines Wasserfalls).

7. Wie C. NEUMANN zeigt, findet in einer nichtwirbelnden, idealen, überall von festen (aber nicht notwendig starren) Grenzen begrenzter oder ins Unendliche reichenden Flüssigkeit die größte Geschwindigkeit stets in einem Punkte der Flüssigkeitsoberfläche statt — ein Satz, der erkennen läßt, wie weit die ideale Hydrodynamik von der wirklichen, die Reibung beachtenden, bei der obiger Satz sicher nicht zutrifft, entfernt ist.

8. FONTANEAU führt die Funktion

$$\Pi = u\xi + v\eta + w\zeta$$

ein, d. h. die Summe der Produkte der Strecken- und Drehungsgeschwindigkeiten und findet für den Fall $\Pi = 0$, d. h. den Fall, wo die Drehungsachse auf der Bewegungsrichtung senkrecht steht, die Lösung der hydrodynamischen Gleichungen. Die Methode läßt sich alsdann zu einer allgemeinen Integrationsmethode der EULERschen Gleichungen, freilich ohne Rücksicht auf die besonderen Grenzbedingungen, ausgestalten.

9. Für die Berechnung der freien Oberfläche in Fällen, wo sie nur wenig von der entsprechenden Gleichgewichtsoberfläche abweicht, hat VOIGT ein Annäherungsverfahren angegeben. Man sucht zunächst ein Geschwindigkeitspotential φ_1, das den übrigen Bedingungen genügt und erlaubt, die freie Oberfläche durch eine starre Wand zu ersetzen; durch Einsetzen dieses Wertes in die Oberflächengleichung gewinnt man eine zweite Annäherung, sieht diese jetzt als starre Wand an, sucht das geeignete Zusatzglied φ_2 auf, setzt nunmehr $\varphi_1 + \varphi_2$ ein u. s. w. Die Methode eignet sich zur Anwendung auf ebene und axial symmetrische Bewegungen; im letzteren Falle muß man aber prüfen, ob die Superposition auch wirklich erlaubt ist, und in welchen Fällen.

10. Die Aufgabe, für eine mit beliebiger Bewegung, zyklischen oder azyklischen, rotationslosen oder rotatorischen, behaftete Flüssigkeit eine allgemeine Formel für die auf die Wände aus geübten Aktionen aufzustellen, hat neuerdings COMBEBIAC mit Hilfe der Quaternionen zu lösen versucht; zum Schlusse werden die Formeln auch in die übliche Sprache der gewöhnlichen Mathematik übertragen; ein Auszug erscheint aber untunlich.

11. Unstetige oder diskontinuierliche Flüssigkeitsbewegungen. Longitudinale Unstetigkeiten können in inkompressiblen Flüssigkeiten offenbar nicht auftreten, wohl aber transversale; diese letzteren müssen aber, da es transversale Wellen in Flüssigkeiten nicht geben kann, stationär sein. Es fragt sich nun, wann solche Diskontinuitäten auftreten. Hierauf hat, was die Unstetigkeit erster Ordnung, also das Gleiten der Teilchen aneinander vorbei betrifft, v. HELMHOLTZ zuerst die Antwort gegeben: immer dann, wenn die Grundgleichungen für den Druck einen negativen Wert liefern würden; HADAMARD hat das neuerdings dahin ergänzt, daß das Gleiten auch nur in diesem Falle eintritt, daß also jene Bedingung nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig ist. Da die vorliegende Frage besonders für die freien Flüssigkeitsstrahlen von Bedeutung ist, soll im nächsten Artikel darauf näher eingegangen werden.

12. Wegen der Ableitung der Kontinuitätsgleichung und der EULERschen Gleichungen aus den HERTZschen Prinzipien der Mechanik vergleiche man eine Abhandlung von BOLTZMANN, die durch eine vorangegangene von REIFF hervorgerufen wurde. Es wird dabei u. a. auch die Frage des Übergangs von den diskreten Punkten der HERTZschen Vorstellung zum Kontinuum sowie die

Frage erörtert, ob man die konstante Dichte an das Raumteilchen oder an das Flüssigkeitsteilchen knüpfen solle.

13. Wie bei den festen Körpern, so auch für die Flüssigkeiten hat DUHEM die Dynamik vertieft und erweitert durch Einführung der Forderungen der Thermodynamik in die Grundgleichungen, so daß neben einer Energiegleichung auch eine Entropiegleichung auftritt; indessen gehört das Nähere nicht hierher, auch liegt der Schwerpunkt der Anwendungen nicht bei den tropfbaren, sondern bei den gasförmigen Flüssigkeiten.

14. Die kinetische Theorie der Flüssigkeiten muß, wie gesagt, im Anschluß an die der Gase behandelt werden; da dies aber, wie es scheint, in dieser Auflage des Handbuchs noch nicht in allgemeinerer Weise (vgl. nur Bd. III, p. 716) geschehen ist, mögen einige kurze Bemerkungen Platz finden. Der Vorgang, der den Anschluß der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten an die der Gase offenbar am einfachsten erlaubt, ist die Verdampfung; denn hier ist die Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampfe in Berührung, und man kann hoffen, aus den bekannten Gesetzen für die eine Phase durch Ansatz des Gleichgewichtszustands Schlüsse auf die Verhältnisse der anderen Phase ziehen zu können. Der Zustand des Gases läßt sich dahin zusammenfassen, daß bei herrschender mechanischer und thermischer Ruhe zwischen den beiden Seiten einer inneren Fläche dreierlei Gleichgewicht besteht: das der Massen, der Drucke und der Energien, d. h. Temperaturen. Es frägt sich nun, wie sich das beim Übergang von Gas zu Flüssigkeit verhält. Hier setzen die grundlegenden Arbeiten von CLAUSIUS, STEFAN, JÄGER, DIETERICI, VOIGT u. A. ein. JÄGFR war der erste, der die Bedingungen des Massengleichgewichts beim Austausch der molekularen Bewegung aufstellte; dagegen führte ihn die Bedingung des Druckgleichgewichts auf ein Integral, das er nur näherungsweise zu lösen vermochte; die Bedingung des Energiegleichgewichts fehlt bei ihm. DIETERICI hat diese letztere zunächst nur in Worten ausgesprochen, nicht explizite entwickelt. Dieses hat VOIGT getan, der seinerseits die Druckbedingung, wenigstens in der JÄGERschen Behandlung, bedenklich findet und durch Einführung der Verdampfungswärme einen Schritt weitergeht. Hier setzt DIETERICI nochmals ein, berücksichtigt die räumliche Ausdehnung der Molekeln nach VAN DER WAALS, erhält einen klaren Ausdruck für die Verdampfungswärme, der sich als mit der Erfahrung wenigstens nahe übereinstimmend erweist und gelangt damit zu einer Theorie der Lösungen und insbesondere des osmotischen Druckes. Eine numerische Berechnung der entwickelten Ausdrücke ist freilich erst ausführbar, wenn über die Größe der Molekeln sowohl der lösenden wie der gelösten Substanz näherer Aufschluß gewonnen ist. — Übrigens hat hieran eine längere Diskussion geknüpft, in der auch die historische Entwickelung der Frage geklärt wird; insbesondere hat sich dabei eine Arbeit von KAMMERLINGH-ONNES, die auf das Jahr 1881 zurückgeht, als der älteste Versuch einer kinetischen Theorie der Spannung des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit erwiesen. — Schließlich hat JÄGER neuerdings seine Untersuchungen wieder aufgenommen, und es ist ihm, was die Hauptfrage betrifft, gelungen, für eine ideale Flüssigkeit den Druck des gesättigten Dampfes exakt und übereinstimmmend nach den Regeln der Thermodynamik einerseits und der kinetischen Theorie andererseits zu bestimmen sowie die Beziehung aufzustellen, die zwischen dem Druck des gesättigten Dampfes und dem Binnendruck der idealen Flüssigkeit besteht.

15. Zum Schlusse sei auf eine durch sehr merkwürdige Resultate ausgezeichnete, aber eigentlich nicht hierher, sondern in die Wärmelehre gehörige Arbeit von BÉNARD hingewiesen über die Bewegung von Flüssigkeiten infolge von Wärmekonvektion. Der Boden einer sehr niedrigen Flüssigkeitsschicht wird stationär erwärmt, während an der Oberfläche Ausstrahlung stattfindet; die Bewegung im Innern wird mit Hilfe von suspendierten Teilchen, die

freie Oberfläche durch optische Mittel untersucht bezw. photographiert. Die ganze Flüssigkeitsmasse zerteilt sich, wie sich zeigt, in prismatisch-polygonale Zellen mit — im vollkommensten Falle — sechseckiger Basis; die Zellachsen und die vertikalen Grenzebenen sind Orte von Wirbelfreiheit; überall sonst wirbelt die Flüssigkeit, indem sie in der Mitte nach oben, an der Peripherie nach unten, in der Oberfläche nach außen, am Boden nach innen strömt; die Kurve der Geschwindigkeit null ist ein abgerundetes Polygon. Die interessantesten Zeichnungen für die Einzelfälle lassen sich mit Worten nicht in Kürze beschreiben; auch bedarf die ganze Frage noch weiterer Klärung.[1]

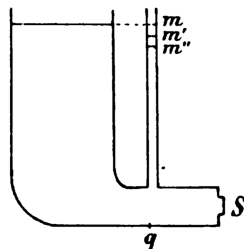
Spezielle Fälle von Potentialbewegung. Der einfachste Fall von Bewegung ist wie anderwärts so auch hier der der stationären Bewegung, bei der die Geschwindigkeit nach Größe und Richtung an derselben Raumstelle immer dieselbe ist, u, v, w, also nicht von der Zeit abhängen. In diesem Falle geht die Gleichung (41) in die einfachere

$$(58) \qquad P = C - V - \tfrac{1}{2} G^2$$

über, die zeigt, daß für einen bestimmten Punkt die Größe P, also auch Druck p, den man hiernach in der Form

$$p = \varrho(C - V) - \tfrac{1}{2}\varrho G^2 = p_0 - \tfrac{1}{2}\varrho G^2$$

schreiben kann, lediglich eine Funktion der Geschwindigkeit G ist. p_0 ist der hydrostatische, p wieder der hydrodynamische Druck. Schon DANIEL BERNOULLI[2] hat dies experimentell bestätigt, indem er ein Gefäß von der beistehenden Form (Figur 331) mit Flüssigkeit füllte und, mittels eines in dem Querschnitt q eingesetzten Manometers, zunächst den hydrostatischen Druck m bei verschlossenem Gefäß, dann den hydrodynamischen Druck m', m'' u. s. w. bei mehr und mehr herausgezogenem Stöpsel S maß. Je größer die Geschwindigkeit, desto kleiner war der Druck, und zwar näherungsweise übereinstimmend mit der obigen Formel.



Figur 331.

Hiervon abgesehen, reduziert sich für stationäre Bewegungen das theoretische Problem im wesentlichen auf die Lösung der Differentialgleichung $\Delta\varphi = 0$, wodurch man φ als Funktion von xyz und somit, da es von t nicht abhängt, vollständig erhält. Die Schwierigkeit liegt nur darin, die Lösungen zu finden, die

[1] Literatur zu den neueren Ergänzungen zur allgemeinen Theorie u. s. w.: H. BÉNARD, C. R. **130.** 1004. 1056. 1900; Rev. gén. des Sciences 1900. p. 1261 u. 1309. — V. BJERKNES, Christ. Vid. Selsk. Forh. 1904. Nr. 8. — L. BOLTZMANN, Ann. d. Phys. **1.** 673. 1900. — G. COMBEBIAC, Journ. de math. (6) **2.** 109. 1906. — C. DIETERICI, WIED. Ann. **66.** 826. 1898. — P. DUHEM, Ann. de Toulouse (2) **3.** 315. 1901; Rech. s. l'Hydrodynamique, T. I: Princ. fond. de l'Hydr. Paris 1903. — E. FONTANEAU, C. R. **126.** 630. 1898. — G. JÄGER, Wien. Ber. **99.** II. Abt. 679. 860. 1028. 1890; **100.** II. Abt. 245. 493. 1122. 1891; **101.** II. Abt. 103. 404. 553. 920. 954. 1892; **102.** 253. 483. 1893; **103.** 251. 1894; **105.** 15. 1895; WIED. Ann. **67.** 894. 1899; Ann. d. Phys. **11.** 1071. 1903. — H. KAMMERLINGH-ONNES, Arch. Néerl. **30.** 101. 1896 (Auszug aus einer im Jahre 1881 in der Akademie zu Amsterdam publizierten Arbeit). — S. R. MILNER, Phil. Mag. (5) **43.** 291. 1897. — G. M. MINCHIN, Nature **39.** 452. 1889. — C. NEUMANN, Leipz. Ber. (7) **12.** 567. 1891. — A. OBERBECK, WIED. Ann. **39.** 555. 1890. — H. PETRINI, Soc. Upsala 1894. — R. REIFF, Ann. d. Phys. **1.** 225. 1900. — J. R. SCHÜTZ, WIED. Ann. **56.** 148. 1895. — J. STEFAN, ibid. **29.** 655. 1886. — P. E. TOUCHE, C. R. **119.** 721. 1894. — W. VOIGT, Gött. Nachr. 1891. p. 37 u. 65; 1896. p. 341; 1897. p. 19 u. 261. — J. WEINGARTEN, Gött. Nachr. 1890. p. 314. — G. ZEMPLÉN, Enz. d. math. Wiss. **4.** II. 319. Leipzig 1906. — [2] D. BERNOULLI, Hydrodynamica sive de viribus et motibus fluidorum commentarii. Argentorati 1738.

zugleich gegebene Grenzbedingungen befriedigen, und es ist dies bisher nur in ganz vereinzelten Fällen gelungen. Andererseits liegt es nahe, den umgekehrten Weg einzuschlagen, d. h. Lösungen jener Gleichung zu erraten, und diesen dann die Grenzbedingungen anzupassen, d. h. zu untersuchen, unter welchen Umständen, bei welcher Begrenzung der Flüssigkeit u. s. w. diese Lösung gültig ist. Auf diese Weise gelangt man jedoch meist zu Erscheinungen, welche tatsächlich entweder nicht realisierbar oder ohne Interesse sind. Das gilt z. B. von der Lösung

$$(59) \qquad \varphi = ax + by + cz \quad ,$$

die die einfache geradlinige Bewegung mit konstanter Geschwindigkeit darstellt. Andere Lösungen findet man durch Transformation in allgemeine orthogonale Koordinaten, wodurch die Gleichung $\Delta\varphi = 0$ die Gestalt

$$(60) \qquad \frac{\partial}{\partial\xi}\left(\sqrt{\frac{N_2 N_3}{N_1}}\,\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\right) + \frac{\partial}{\partial\eta}\left(\sqrt{\frac{N_3 N_1}{N_2}}\,\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}\right) + \frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_3}}\,\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}\right) = 0$$

erhält ($N_1 N_2 N_3$ siehe oben p. 942). Wählt man z. B. elliptische Koordinaten [Gleichungen (17)], so kann man diese Gleichung, indem man statt $\xi\,\eta\,\zeta$ die neuen Größen

$$\xi_1 = \int \frac{d\xi}{\sqrt{(\xi + \varkappa^2)(\xi + \lambda^2)(\xi + \mu^2)}} \quad , \qquad \eta_1 = \int \frac{d\eta}{\sqrt{(\eta + \varkappa^2)(\eta + \lambda^2)(\eta + \mu^2)}} \quad ,$$

$$\zeta_1 = \int \frac{d\zeta}{\sqrt{(\zeta + \varkappa^2)(\zeta + \lambda^2)(\zeta + \mu^2)}}$$

einführt, in die einfachere

$$(61) \qquad (\eta - \zeta)\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi_1^2} - (\zeta - \xi)\frac{\partial^2\varphi}{\partial\eta_1^2} + (\xi - \eta)\frac{\partial^2\varphi}{\partial\zeta_1^2} = 0$$

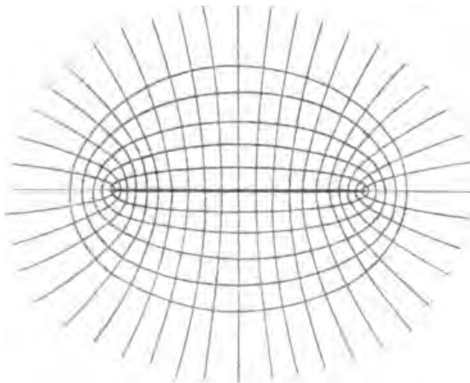
überführen, die die Lösungen

$$\varphi = \xi_1 \quad ,$$

$$\varphi = \eta_1 \quad ,$$

$$\varphi = \zeta_1$$

hat. Es gibt daher Flüssigkeitsbewegungen, bei denen die Niveauflächen gewisse Flächen zweiten Grades und die Stromlinien die Schnittlinien der beiden zugehörigen Scharen von Flächen zweiten Grades sind. Denkt man sich z. B. in der Flüssigkeit eine von der Ellipse



Figur 332.

$$z = 0 \quad , \qquad \frac{x^2}{\varkappa^2 - \mu^2} + \frac{y^2}{\lambda^2 - \mu^2} = 1$$

begrenzte Fläche, die auf beiden Seiten Flüssigkeit ausströmen läßt oder Flüssigkeit aufsaugt, so sind die Stromlinien die Schnittlinien der konfokalen einschaligen und zweischaligen Hyperboloide; einen Schnitt durch die Flüssigkeit veranschaulicht Figur 332.

In anderen Fällen kann man das Geschwindigkeitspotential als Kugelfunktion oder Kombination von solchen, in noch anderen als BESSELsche oder Zylinderfunktion darstellen und erhält alsdann Konfigurationen, an denen Kugelflächen bezw. Zylinderflächen bezw. Scheiben beteiligt sind.

Quellen und Senken. Wenn auch das Geschwindigkeitspotential im allgemeinen endlich ist, wird es doch Stellen im Raume geben, wo es unendlich sein darf; sie heißen singuläre Stellen oder Singularitäten. Es sind Punkte oder Linien oder, bei der dreidimensionalen Bewegung, auch wohl Flächen, aus denen Flüssigkeit in den Raum einströmt oder in die hinein sie aus dem Raume verschwindet; das Potential und die Geschwindigkeit ist hier unendlich, weil die für den Raum bestimmte oder aus ihm kommende Flüssigkeitsmenge sich hier noch oder nunmehr auf ein Gebiet niederer Dimension beschränken muß. Man nennt die Singularitäten erster Art Einströmungsstellen oder Quellen, die zweiter Art Ausströmungsstellen oder Senken. Anschaulich vorstellen kann man sich natürlich nur Quellen und Senken für die zweidimensionale Bewegung, wo eben an diesen Stellen der Eintritt der Flüssigkeit in die betreffende Ebene oder krumme Fläche erfolgt; sowie, bei dreidimensionalem Felde, an dessen Grenze; man dehnt aber die Betrachtung abstrakt auch auf das Innere von Räumen aus. Die Quellen und Senken finden ihr Analogon in den positiven und negativen elektrischen und magnetischen Polen. Die Analogie mit den letzteren wird weitergeführt durch Einführung der Idee eines Quellpaares, d. h. einer Quelle mit einer dicht benachbarten gleich starken Senke — das Analogon eines magnetischen Polpaares oder Elementarmagneten. Die in der Zeiteinheit pro Einheit der Kegelöffnung gelieferte Flüssigkeitsmenge heißt die Ergiebigkeit oder Stärke m der Quelle, für die Senke ist diese Größe negativ: für das Quellpaar kommt es nur auf das Produkt $m l$ an, wo l der Abstand von Quelle und Senke ist; dieses als endlich angenommene Produkt M heißt Moment oder Stärke des Quellpaares.

Der einfachste Fall bei dreidimensionaler Bewegung ist offenbar die einzelne punktförmige Quelle, das Geschwindigkeitspotential ist m/r, die durch eine Kugelfläche um die Quelle in der Zeiteinheit fließende Menge ist $4\pi m$, bei einer nur verfügbaren Kegelöffnung ω ist sie ωm. Bei der zweidimensionalen Bewegung und ebenfalls punktförmiger Quelle wird $\varphi = m \log r$, durch eine Kreislinie strömt $4\pi m$, durch einen Kreisbogen entsprechend weniger. Der nächst einfache Fall ist der eines Quellpaares; hier ist das Geschwindigkeitspotential auch von der Richtung abhängig, in der der Aufpunkt (vgl. Potentialtheorie) liegt, nämlich von dem Winkel ϑ der Linie r mit der Achse des Quellpaares; und zwar ist

$$\varphi = \frac{M \cos \vartheta}{r^2} \quad ;$$

bei zweidimensionaler Bewegung ebenso, nur mit r statt r^2. Weitere Fälle sind der zweier Quellen, einer Quelle und einer Senke (in endlichem Abstand), zweier Quellpaare, einer Quellinie, einer Quellpaarlinie u. s. w. Es läßt sich hierfür eine ganze Reihe von Sätzen ableiten, in Analogie mit den entsprechenden Sätzen der Potentialtheorie; so ergibt sich z. B. ein Unterschied zwischen einfach und mehrfach zusammenhängenden Räumen: in ersteren kann man jede wirbelfreie Bewegung durch Quellen, Senken und Paaren auf der Grenze des Raumes darstellen, bei letzteren muß man noch die Querflächen zuziehen, durch die der mehrfache in einen einfachen Zusammenhang verwandelt wird.[1]

Die Lehre von den Quellen und Senken und das, was sich an sie anschließt, ist überwiegend an der Hand elektrischer und magnetischer Probleme entwickelt worden, so daß hier nicht weiter darauf eingegangen werden kann. Es sei aber beispielshalber angeführt, daß, wenn das Geschwindigkeitspotential eine Kugel-

[1] Vgl. G. GREEN, ESSAY u. s. w. — H. LAMB, Einl. in d. Hydr. und andere Bücher.

funktion oder von ähnlichem Charakter ist, die Flüssigkeitsbewegung sich, wie MAXWELL angegeben hat, auf ein System von Quellen und Senken zurückführen läßt, die in dem Anfangspunkt und längs der Symmetrieachse in bestimmter Weise verteilt sind. Von SAMPSON[1] ist das dahin erweitert worden, daß ein ausgedehntes Quellpaar, d. h. eine ganze Quellinie und Senklinie, eingeführt und die STOKESsche Stromfunktion — in diesem Falle — $2Mr$, berechnet wird. SAMPSON hat sich dann, worin ihm übrigens O. E. MEYER, BUTCHER, HICKS u. A. vorangegangen waren, auch mit dem Falle der Zylinderfunktionen beschäftigt und gewisse Lösungen diskutiert.

Relativ einfach wird die Aufgabe, wenn die Erscheinung von nur zweifach räumlicher Mannigfaltigkeit, also das Geschwindigkeitspotential nur von x und y abhängig ist; dann ist nämlich jede Funktion

$$\varphi + i\psi = f(x + iy) \quad ,$$

wo i die imaginäre Einheit bedeutet, eine Lösung, also auch ihr reeller Teil φ, und zugleich sind dann die auf den Linien φ = const senkrecht stehenden Linien ψ = const die Stromlinien. Am wichtigsten wird diese Methode für die Flüssigkeitsstrahlen und für die elektrischen Ströme; es sei daher auf die betreffenden Abschnitte des Handbuchs verwiesen.

Bildermethode. Ein anderes Verfahren läßt sich immer dann anwenden, wenn feste Grenzen vorhanden sind, an denen die Geschwindigkeit keine Normalkomponente haben darf. Man kann alsdann die Konfiguration zweckmäßig ergänzen, indem man sich zu der oder den wirklichen Quellen und Senken noch andere hinzudenkt, die jenseits jener Grenze liegen und die Spiegelbilder der wirklichen heißen. Das Bild einer Quelle in bezug auf eine Ebene ist eine gleiche und gleichweit abstehende Quelle hinter der Ebene; das Bild einer Quelle in bezug auf zwei parallele Ebenen ist eine ganze Serie von Quellen — man sieht, daß man die Gesetze optischer Spiegel anwenden kann. In bezug auf eine Kugelfläche vom Radius a ist das Bild einer Quelle von der Ergiebigkeit m im Abstand c vom Zentrum eine Quelle von der Ergiebigkeit $m\,a/c$ im inversen Punkte nebst einer Senkenlinie von dort nach dem Zentrum hin und von der Dichte m/a. Einfacher ist das Bild eines Quellpaares M mit einer durch das Zentrum hindurchgehenden Achse, nämlich ein gegensinniges Quellpaar mit gleicher Achsenrichtung im inversen Punkte und mit der Stärke $M a^3/c^3$. Bei zweidimensionaler Bewegung ist das Bild einer Quelle in bezug auf einen Kreis eine gleiche Quelle im inversen Punkte nebst einer gleich ergiebigen Senke im Zentrum. In ähnlicher Weise kann man noch zahlreiche Fälle erledigen. Die Methode der Bilder ist von STOKES für die Hydrodynamik und bald darauf von THOMSON für die Elektrostatik (s. d.) empfohlen worden; obige Sätze rühren teils von STOKES selbst, teils von KIRCHHOFF, HICKS u. A. her.[2]

Stabilität. Es muß übrigens darauf hingewiesen werden, daß, nachdem eine stationäre Bewegung angenommen worden ist, nun erst noch zu untersuchen ist, ob diese auch tatsächlich auf die Dauer möglich, d. h. ob sie stabil ist. Mit dieser Frage, die zu den schwierigsten der Hydrodynamik gehört und noch jetzt umstritten ist, haben sich zahlreiche Physiker, unter denen Lord KELVIN, Lord RAYLEIGH und LOVE[3] hervorzuheben sind, beschäftigt. Die Frage gehört insofern

---

[1] R. A. SAMPSON, Proc. Roy. Soc. **49.** 46. 1890; Trans. Roy. Soc. **182** A. 449. 1892. — Daselbst auch die übrige Literatur. — [2] G. G. STOKES, Cambr. phil. Soc. **8.** 1843; Papers **1.** 28; Rep. Brit. Ass. 1847; Papers **1.** 230. — G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **64.** 1845; Ges. Abhandlungen, p. 1. — W. M. HICKS, Trans. Roy. Soc. **171.** 1880. — [3] W. THOMSON, in zahlreichen Bänden des Phil. Mag. 1884 u. ff.; Proc. Edinb. Soc. **14.** 359. 1887. — Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **34.** 59. 1892; Proc. Lond. math. Soc. **11.** 57. 1880; **19.** 67. 1887; **27.** 5. 1895; Sc. Papers **1.** 474; **3.** 17. 580; **4.** 203. — A. E. H. LOVE, Proc. Lond. math. Soc. **27.** 199. 1896. — Die weitere Literatur w. u. bei Strömung.

nicht hierher, als, wie sich zeigt, die Stabilität einer Flüssigkeitsbewegung wesentlich von ihrer Zähigkeit abhängt, sie muß also bei der Reibung behandelt werden; freilich gibt es Fälle, wo sich die Stabilität nachweisen läßt, wie klein oder groß auch die Zähigkeit sein möge; aber auch in solchen Fällen hängt die Stabilität scheinbar von der Zähigkeit ab, weil ihre Grenzen mit abnehmender Zähigkeit immer näher aneinander rücken. In anderen Fällen ergibt sich die Schwierigkeit, daß nach der Theorie ohne Reibung Stabilität, bei kleiner Reibung Instabilität und bei großer wieder Stabilität vorhanden wäre, was doch offenbar widersinnig wäre. Der Widerspruch erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß zwischen den Theorien für gänzlich fehlende und für kleine Reibung keine Brücke besteht, daß man vielmehr jede von ihnen für sich anzuwenden hat; indessen besteht hierüber zwischen den genannten beiden Autoren keine volle Übereinstimmung. Lord RAYLEIGH hat auch eine Gleichung aufgestellt, die für die stabile stationäre Bewegung im Gegensatz zu variierten Bewegungen charakteristisch ist, und deren Diskussion zur weiteren Aufklärung der Frage dienen kann. Übrigens knüpfen die konkreten Entwickelungen, um die es sich bei diesem Problem handelt, meist an die Erscheinung der Strömung der Flüssigkeiten an, sie kommen damit in nahen Zusammenhang mit den Arbeiten von REYNOLDS und BOUSSINESQ über den zweifachen Charakter dieser Strömungen, und es wird bei diesem Anlaß noch darauf zurückzukommen sein.

Kleine Geschwindigkeit. Endlich gibt es zahlreiche Fälle, in denen die Geschwindigkeiten der Flüssigkeitsteilchen stets kleine Werte behalten. Für stationäre Bewegungen führt dies keine Vereinfachungen herbei, da alsdann [Gleichung (58)] das Quadrat der Geschwindigkeit das einzige überhaupt vorkommende Bewegungsglied ist. Handelt es sich dagegen um kleine, nicht stationäre Bewegungen, z. B. um Schwingungen oder Wellen, bei denen die Teilchen nur langsam sich bewegen, so kann man in Gleichung (41) das Quadrat der Geschwindigkeit vernachlässigen und erhält, wenn man die Funktion $f(t)$ mit in φ hineinnimmt:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = C - V - P \quad ; \tag{62}$$

diese Gleichung in Verbindung mit der zweiten $\Delta \varphi = 0$ bildet dann die Grundlage des Problems.

Wichtigste Fälle. Die praktisch wichtigsten Fälle der Potentialbewegung der Flüssigkeiten können folgendermaßen gruppiert werden:

A) Fortschreitende Bewegung oder Strömung.
   1. Strömung in Röhren (ringsum feste Wandung).
   2. Strömung in Flüssen, Kanälen, Meeren (teilweise feste Wandung, teilweise Nachbarschaft anderer Flüssigkeiten oder Gase).
   3. Strahlen (gar keine feste Wandung).
   4. Ausfluß (Übergang der beiden ersten Erscheinungen in die dritte).

B) Hin und her gehende Bewegung.
   5. Scheinbar fortschreitende Bewegung, d. h. fortschreitende Wellen.
   6. Stehende Wellen oder Schwingungen.

Über 3. und 4. s. Artikel „Ausfluß und Strahlbildung", über 5. und 6. Artikel „Wellenbewegung der Flüssigkeiten".

Strömung in Röhren.[1] Zunächst werde von der Reibung der Flüssigkeitsteilchen an der Röhrenwand und aneinander abgesehen. Der einfachste und wichtigste Fall ist der der stationären Strömung, den man verwirklichen kann entweder streng, indem man den Wasserstand in dem die Röhre speisenden

[1] In bezug auf die Details dieses Problems muß auf die technische Fachliteratur verwiesen werden.

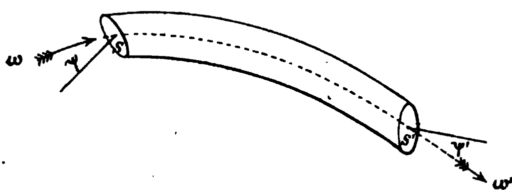
Reservoir konstant erhält, oder für eine kurze Zeit näherungsweise, indem man den Querschnitt des Reservoirs sehr groß gegen den der Röhre wählt. Im Anfangsquerschnitt q_0 sei der Druck p_0, die Geschwindigkeit ω_0, in einem beliebigen Querschnitt q ersterer p, letztere ω; das Potential der Schwere ist, wenn z vertikal abwärts gerechnet wird, gleich gz. Die Grundgleichung wird also durch Subtraktion für die Querschnitte q und q_0,

$$(63) \qquad \omega^2 - \omega_0^2 = 2gz - 2\frac{p-p_0}{\varrho} \quad ,$$

und speziell für den Endquerschnitt Q, für den $p = P$, $\omega = \Omega$ sei:

$$(64) \qquad \Omega^2 - \omega_0^2 = 2gh - 2\frac{P-p_0}{\varrho} \quad ,$$

wo h der senkrechte Höhenunterschied zwischen den Röhrenenden ist. Wie man sieht, hängt die Geschwindigkeit in irgend einem Querschnitt von der Anfangsgeschwindigkeit, der Tiefe und dem Überdruck ab, nicht aber von der Gestalt der Röhre und dem innerhalb des Querschnitts q betrachteten Orte; alle Stromfäden haben also dieselbe Geschwindigkeit und ein zu irgend einer Zeit ebener Querschnitt bleibt stets ein solcher. Die Kontinuitätsgleichung lautet hier, wenn (Figur 333) s irgend ein Schnitt, ψ der Winkel seiner Normalen gegen die Achse und A die in der Zeiteinheit durch s hindurchtretende Flüssigkeitsmenge ist, und wenn s' ψ' A' analoge Bedeutung haben



Figur 333.

$$\int \omega \cos\psi\, ds + \int \omega' \cos\psi\, ds' = A + A' = 0 \quad ,$$

also, da ω von ds unabhängig ist, und wenn man die Anwendung auf die Querschnitte q macht:

$$(65) \qquad q_0\,\omega_0 = q\,\omega = Q\,\Omega \quad ;$$

die Geschwindigkeit in irgend einem Querschnitt ist also mit dessen Größe umgekehrt proportional. Für eine Stelle, an der Überdruck nicht stattfindet, $(p = p_0)$, ist

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 + 2gz} \quad ,$$

d. h. die Resultante aus der ursprünglichen Geschwindigkeit und derjenigen, welche ein durch die betreffende Höhe frei gefallener Körper besitzt, ein spezieller Fall hiervon ist das TORRICELLIsche Theorem (s. w. u.). Setzt man aus (65) den Wert von ω_0 in (63) ein, so erhält man:

$$(66) \qquad \omega = \sqrt{\frac{2gz - 2\frac{p-p_0}{\varrho}}{1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^2}} \quad .$$

Andererseits erhält man für den Druck p, je nachdem man ihn durch ω oder durch die Ausflußgeschwindigkeit Ω oder durch die Druckdifferenz an den Röhrenenden $P - p_0$ ausdrückt

$$(67)\quad \begin{cases} p = p_0 + \varrho g z - \frac{1}{2}\varrho\,\omega^2\left[1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^2\right] \quad , \\ p = p_0 + \varrho g z - \frac{1}{2}\varrho\,\Omega^2\left[\left(\frac{Q}{q}\right)^2 - \left(\frac{Q}{q_0}\right)^2\right] \quad , \\ p = p_0 + \varrho g z - [\varrho g h - (P - p_0)]\,\frac{\left(\frac{q_0}{q}\right)^2 - 1}{\left(\frac{q_0}{Q}\right)^2 - 1} \quad . \end{cases}$$

Wie man sieht, sind die Formeln nur anwendbar, wenn der Querschnitt der Röhre sich verengert, nicht aber, wenn er sich erweitert (denn dann wird ω imaginär), und auch nicht in dem besonders wichtigen Falle, wo der Querschnitt konstant bleibt. Stationäre Bewegung ist dann also ohne Reibung nicht möglich; letztere ist sonach ein wesentlicher Faktor und muß in Rechnung gezogen werden. Indem im übrigen auf den Artikel „Reibung“ verwiesen wird, folgen hier nur die für das vorliegende Problem wesentlichen Angaben.

Zunächst werde, wie es von technischer Seite zu geschehen pflegt, als einziger Widerstand, den die strömende Flüssigkeit zu überwinden hat, der sogen. „Röhrenwiderstand“ R, d. h. die Reibung der Flüssigkeit an der Röhrenwand, eingeführt. Er hängt, außer von der Natur der Flüssigkeit und der inneren Röhrenwand, jedenfalls noch von anderen Größen ab. Schon eine ungefähre Überlegung lehrt, daß R der Röhrenlänge l und dem Umfang des Querschnitts u direkt, der Größe des letzteren aber umgekehrt proportional ist; es wird also, wenn $\varkappa$ ein die spezifische Reibung zwischen Flüssigkeit und Röhrenwand darstellender Zahlenfaktor ist, für beliebige Form des Querschnitts:

$$R = \varkappa \frac{l u}{q} \quad ,$$

und insbesondere für kreisförmigen Querschnitt vom Durchmesser d:

$$R = \varkappa \frac{4 l}{d} \quad .$$

Die Strömungsgeschwindigkeit wird also jetzt:

$$(68)\quad \omega = \sqrt{\frac{2 g z - 2\frac{p - p_0}{\varrho}}{1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^2 + R}} \quad ,$$

bleibt also auch für überall gleichen Querschnitt endlich und wird in diesem Falle der Wurzel aus dem Röhrenwiderstand umgekehrt proportional. Um diesen Fall handele es sich zunächst.

Was die Konstante $\varkappa$ betrifft, so fand z. B. EYTELWEIN[1] (in rheinischen Fuß) etwa $\varkappa = 0{,}031$. Indessen haben spätere Versuche gezeigt, daß $\varkappa$ selbst wieder noch von der Geschwindigkeit und dem Durchmesser abhängt. Einige Hydrauliker setzten

$$(69)\quad \varkappa = \alpha + \frac{\beta}{\omega} \quad ,$$

[1] EYTELWEIN, Abh. Berl. Akad. d. Wiss. 1814.

und zwar fand (wieder in Fuß)

PRONY	$\alpha = 0{,}00684$,	$\beta = 0{,}001116$,
D'AUBUISSON	0,00673 ,	0,001211 ,
EYTELWEIN	0,00549 ,	0,00148 ;

dagegen stellte WEISBACH seine Versuche durch die Formel

$$\varkappa = \alpha + \frac{\beta}{\sqrt{\omega}} = 0{,}003598 + \frac{0{,}004289}{\sqrt{\omega}} \tag{70}$$

dar. Nach DARCY endlich, der die genauesten und zahlreichsten Versuche ausführte, ist für kreisförmigen Querschnitt

$$\varkappa = \alpha + \frac{\alpha_1}{d} + \frac{\beta + \frac{\beta_1}{d^2}}{\omega} \quad , \tag{71}$$

und hierin ist für neue Röhren

$$\alpha = 0{,}001262 \ , \quad \alpha_1 = 0{,}000833 \ , \quad \beta = 0{,}00206 \ , \quad \beta_1 = 0{,}00001042 \quad ,$$

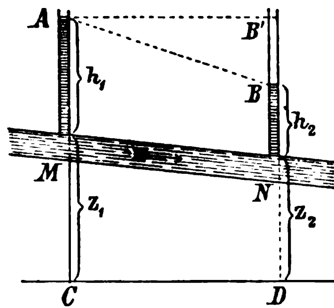
während für abgenutzte Röhren etwa die doppelten Werte gelten.[1] In neuerer Zeit hat HAMILTON SMITH[2] diese Versuche im größten Maßstab wieder aufgenommen, l zwischen 3 m und 13000 m, d zwischen 13 mm und 1220 mm variiert und auf die obige Bezeichnungsweise umgerechnet den Ausdruck

$$r = 0{,}0033 + \left(0{,}00225 + \frac{0{,}000035}{d}\right)\frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

gefunden. Um hiernach die Durchflußgeschwindigkeit für eine gegebene Leitung zu berechnen, wird man am besten tun, ein Näherungsverfahren anzuwenden, indem man mittels eines ungefähren Wertes von $\varkappa$ nach der Formel

$$\omega = \sqrt{\frac{g\,h\,d}{2\,\varkappa\,l}} \tag{72}$$

(h Druckhöhe, mit der nötigen Korrektur wegen der Kontraktion, s. Artikel „Ausfluß") ω berechnet, hiermit ein genaueres $\varkappa$ u. s. w.



Figur 334.

Der Einfluß des Röhrenwiderstands läßt sich in folgender Weise bequem veranschaulichen (Figur 334). MN sei ein bestimmtes Stück der Röhre, von $z = z_1$ bis $z = z_2$ reichend (entsprechend $p = p_1$ und $p = p_2$); in M und N denke man sich Manometer eingesetzt, die die Druckhöhen $h_1 = p_1/(g\varrho)$ und $h_2 = p_2/(g\varrho)$ anzeigen. Die Höhendifferenz MN stellt das wahre Gefälle, die von AB das virtuelle Gefälle dar; dieselben Größen durch CD dividiert, heißen relatives Gefälle (wahres bezw. virtuelles). Die Strömungsgleichung ist

$$\varkappa\frac{\omega^2}{2g} = \frac{1}{l}\left[(z_1 + h_1) - (z_2 + h_2)\right]\frac{q}{u} \quad ; \tag{73}$$

für $\varkappa = 0$ wäre $z_1 + h_1 = z_2 + h_2$, also das virtuelle Gefälle null, AB' horizontal; BB' ist also die durch den Röhrenwiderstand verlorene Druckhöhe.

---

[1] Noch andere Formeln bezw. Werte rühren von DUBUAT, GERSTNER und GERARD her. — [2] HAMILTON SMITH, DINGL. Polyt. Journ. **252**. 89. 1884.

Bisher wurde angenommen, daß sich ein Flüssigkeitsfaden wie der andere bewegt. Tatsächlich wird das aber nicht der Fall sein, da die peripherischen Teilchen am meisten, die axialen am wenigsten durch den Röhrenwiderstand aufgehalten werden, ein ursprünglich ebener Querschnitt wird sich daher mehr und mehr nach vorn ausbauchen. Um dies darzustellen, muß man den Abstand r eines Teilchens von der Röhrenachse einführen (für die Wand wird $r = R$, dem Radius) und, unter der Annahme, daß für ein und dasselbe Teilchen r konstant bleibt, $\varkappa$ als Funktion von r darstellen. Theoretisch hat MOSELEY[1] die Formel

$$\omega = \omega_0 e^{-\varepsilon r + R} \tag{74}$$

abgeleitet, so daß für $r = 0 : \omega = \omega_0 e^R$, für $r = R/\varepsilon : \omega = \omega_0$ und für $r = R$: $\omega = \omega_0 e^{R(1-\varepsilon)}$ wird; dagegen hat DARCY[2] seine Versuche durch die Formel

$$\omega = \omega_0 \left[1 - m\left(\frac{r}{R}\right)^{3/2}\right] \tag{75}$$

dargestellt, und ähnliche Formeln haben später BAZIN u. A. benutzt; eine viel benutzte ist z. B. die folgende:

$$\varphi = \frac{\omega}{\Omega} = 2\left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) = 2(1-k) \quad , \tag{76}$$

wo Ω der Mittelwert der Geschwindigkeiten und k das Verhältnis der Radienquadrate ist. Die theoretische Formel stimmt mit den praktischen, wie CUNNINGHAM[3] gezeigt hat, nur innerhalb sehr enger Grenzen überein; indessen scheint es bis jetzt nicht gelungen zu sein, diese Lücke auszufüllen.

Überhaupt wird man den in Rede stehenden Vorgängen in weit wissenschaftlicherer Weise gerecht, wenn man außer der äußeren Reibung $\varkappa$ auch die Zähigkeit oder innere Reibung η der Flüssigkeitsteilchen aneinander als maßgebend für die Abnahme des Druckes und der Geschwindigkeit einführt. Für ganz enge, sogen. Kapillarröhren, hat POISEUILLE[4] die als sein Gesetz bekannte empirische Formel für die Ausflußmenge A

$$A = \frac{\pi}{8} \frac{p R^4}{\eta l} \tag{77}$$

aufgestellt. Die Ausflußmenge ist nämlich diejenige Größe, welche sich am einfachsten direkt messen läßt, sei es durch Auffangen der in einem bestimmten Zeitraum ausfließenden Flüssigkeitsmenge in einem kalibrierten Gefäß, sei es durch Wägung. Durch Division mit dem Querschnitt (eventuell in gewissen Fällen unter Anbringung von Korrektionen) erhält man alsdann rückwärts die mittlere Geschwindigkeit aller Fäden. Theoretisch ergibt sich als Geschwindigkeit eines Fadens

$$\omega = \frac{p}{4\eta l}(R^2 - r^2) + \frac{p}{2\varkappa l} R \quad , \tag{78}$$

folglich als mittlere Geschwindigkeit aller Fäden

$$\Omega = \frac{p}{8\eta l} R^2 + \frac{p}{2\varkappa l} R \quad , \tag{79}$$

[1] H. MOSELEY, Phil. Mag. (4) **42.** 184. 1871; **44.** 30. 1872. — [2] H. DARCY, Mém. prés. à l'Ac. de Paris **15.** 1858. — DARCY-BAZIN, ibid. **19.** 1. — [3] A. CUNNINGHAM, Phil. Mag. (5) **14.** 110. 1882. — [4] POISEUILLE, Mém. prés. à l'Acad. de Paris **9.** 523. 1847; Ann. chim. phys. **21.**

und somit als Ausflußmenge

(80) $$A = \frac{\pi}{8}\frac{p}{\eta l}\left(R^4 + \frac{4\eta}{\varkappa}R^3\right) \; .$$

Die POISEUILLEsche Formel geht hieraus hervor, wenn $\varkappa$ sehr groß gegen η ist.

Ist die Röhre geneigt (Winkel φ), so daß auch die Schwere wirkt, so kommt noch ein Glied hinzu, und es wird z. B. ohne äußere Reibung

(81) $$\Omega = \frac{R^2}{8\eta}\left(\frac{p}{l} + \varrho g \sin\varphi\right) \; .$$

Für nicht mehr kapillarartige, aber noch sehr enge Röhren hat HAGEN[1] durch zahlreiche Versuche die Beziehung für die Druckhöhe

(82) $$h = \alpha\omega^2 + \beta\omega$$

gefunden; man bestätigt dieselbe aus der Theorie, indem man in der obigen Strömungsgleichung das der inneren Reibung entsprechende Glied hinzufügt, wobei sich zugleich die HAGENschen Konstanten bestimmen, nämlich

$$\alpha = \frac{1}{g} \quad , \qquad \beta = \frac{8\eta l}{g\varrho R^2} \; .$$

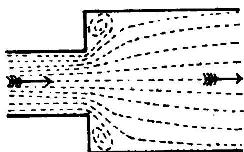
Auf die Betrachtungen, zu denen diese Werte Anlaß geben, hann hier nicht näher eingegangen werden. Nur sei darauf aufmerksam gemacht, daß hier für $\eta = 0$ nicht mehr, wie bei POISSEUILLE, $\omega = \infty$ wird, sondern endlich bleibt.

Was endlich weitere Röhren betrifft ($d = \frac{1}{2}$ cm und mehr), deren Länge aber in entsprechendem Maße groß ist, so hat O. E. MEYER[2] die folgende Formel für die Ausflußzeit t als die Versuche gut darstellend gefunden:

(83) $$t = \frac{A}{\sqrt{p}} + B\frac{l}{p} + C\frac{l^2}{p^2} \quad ;$$

deren erstes Glied der reibungsfreien Strömung, deren zweites dem POISEUILLEschen Gesetz entspricht, deren drittes dagegen neu ist; es wäre zu prüfen, ob die Versuche von HAMILTON SMITH (s. o.) sich ebenfalls hierdurch darstellen lassen.

Viel komplizierter werden Theorie und Beobachtung, wenn der Querschnitt der Röhre veränderlich ist, und ganz besonders dann, wenn er plötzliche Veränderungen erfährt, wenn also z. B. auf eine weitere Röhre eine engere folgt, oder wenn das Umgekehrte stattfindet. Es treten dann nämlich außer der axialen auch transversale Geschwindigkeiten auf, und man muß an Stelle von ω die drei Komponenten $u\,v\,w$ in die Rechnung einführen. Diese Strömungen hat namentlich STEFAN[3] von allgemeinen Gesichtspunkten aus untersucht und u. a. Sätze aufgestellt, welche den bisher betrachteten Röhren von konstantem Querschnitt solche von konstantem Längsschnitt gegenüberstellen. Übrigens erfahren hier die Erscheinungen eine weitere Komplikation dadurch, daß in vielen Fällen, z. B. bei plötzlicher Zunahme des Querschnitts, Wirbel auftreten, welche der fortschreitenden Bewegung einen Teil der kinetischen Energie entziehen (s. w. u.), sowie dadurch, daß zuweilen die Flüssigkeit sich von der Wandung loslöst und innerhalb der Röhre einen freien Strahl bildet (Figur 335).



Figur 335.

Den Fall einer am Eingang erweiterten zylindrischen Röhre andererseits hat BOUSSINESQ[4] behandelt, indem er am Eingang des zylindrischen Teiles

[1] E. HAGEN, POGG. Ann. **46.** 423. 1839; Abh. Berl. Akad. d. Wiss. 1854. p. 12. — [2] O. E. MEYER, POGG. Ann., Jubelbd., **1.** 1874. — [3] J. STEFAN, Wien. Ber. **37.** (2) 420. 1859. — [4] J. BOUSSINESQ, C. R. **113.** 9. 49. 1891.

lauter gleiche Geschwindigkeiten und am Ende die Formel (76) annimmt; es wird dann der Übergang von dem ersten zum zweiten Zustand mit Hilfe einer Funktion f gesucht, die am Anfang gleich $1 - \varphi = 2k - 1$, am Ende dagegen null ist. Diese Funktion genügt der Gleichung

$$\frac{\varrho U R^2}{2\eta} \cdot \frac{1-k}{k} \frac{\partial}{\partial x}\left(k \frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial^2}{\partial k^2}\left(k \frac{\partial f}{\partial k}\right) ,$$

die mit der Gleichung der Wärmeleitung in einem Stabe analog ist und mit Rücksicht auf die Grenzbedingungen

$$\text{für } k = 0: \quad k \frac{\partial f}{\partial k} = 0 \quad , \qquad \text{für } k = 1: \quad \int_0^k k \frac{\partial f}{\partial k} dk = 0$$

die angenäherte Lösung

$$f = -8{,}2 e^{-\frac{16\eta x}{\varrho U R^2}} (0{,}160 - k + 2k^2 - 2{,}222 k^3 + 1{,}778 k^4 - 1{,}102 k^5 + 0{,}561 k^6 - 0{,}242 k^7 + \ldots)$$

liefert. Zugleich ergibt sich, in welcher Entfernung vom Anfang schon merklich (bis auf $f = 0{,}01\,\varphi$) der Endzustand herrsche; für Wasser ergibt sich dieses $x = 200\,000\, R^2 U$ (R in Millimeter, U in Meter/sec), also z. B. für $2R = 1$ mm und $U = 1$ m in der Entfernung von 5 cm. Schließlich wird der Druckverlust (normal U^2/g) um etwa 12 % vergrößert.

Schließlich ist noch auf eine Reihe spezieller hierher gehöriger Probleme hinzuweisen: Strömung durch sich verzweigende Röhren, Strömung durch scharf gebogene oder gebrochene Röhren (SARTORI, Bresl. Inaug.-Diss. 1884), Strömung durch elastische Röhren (Schläuche) u. s. w. Dieselben sind, soweit sie sich auf weite Röhren beziehen, wesentlich technischen Interesses, soweit sie sich auf Kapillarröhren beziehen, unter „Reibung" berücksichtigt. Nur auf ein sehr merkwürdiges Resultat einer neueren Untersuchung muß noch hingewiesen werden, daß nämlich das Maximum des Ausflusses aus einer geneigten Röhre nicht dann stattfindet, wenn das Wasser sie gänzlich erfüllt, sondern wenn es nur einen Teil, nämlich 308° des Umfangs benetzt, also nur bis zu $^{19}/_{20}$ des vertikalen Durchmessers reicht. Es fließt dann, bei Anwendung der DARCYschen Formel, fast um 7 % mehr aus, und die Ausflußgeschwindigkeit ist sogar um 10 % größer.[1]

Strömung in Kanälen und Flüssen. Auch dieses vorwiegend der Technik einerseits und der Erdkunde andererseits angehörige Problem kann hier nur kurz skizziert werden. Von streng wissenschaftlicher Seite bietet es außerordentliche, durch die Untersuchungen namentlich englischer und französischer Forscher nur zum Teil überwundene Schwierigkeiten dar. Die Strömung kann entweder veränderlich oder stationär sein, und in letzterem Falle erhebt sich die weitere Frage nach der prinzipiellen oder tatsächlichen Stabilität der betreffenden Flüssigkeitsbewegung.[2] Hiervon abgesehen, haben zahlreiche Physiker und Techniker Formeln aufgestellt, welche die Strömungsgeschwindigkeit v als Funktion der Dimensionen des Kanals (F Querprofil, b Spiegelbreite, p benetzter Umfang) und des relativen Gefälles J angenähert darstellen und teils empirischen Charakters, teils aus einfachen Betrachtungen abgeleitet sind. So ist:

nach EYTELWEIN . . . . . $v = c\sqrt{\frac{F}{p} J}$,

---

[1] J. HENNESSY, Proc. Roy. Soc. **45**. 145. 1888. — [2] Über die Stabilität derartiger Flüssigkeitsbewegungen s. namentlich W. THOMSON, in versch. Bänden d. Phil. Mag. (1888–89).

nach HUMPHREYS und ABBOT $v = c\sqrt{\frac{F}{p+b}}\sqrt[4]{J}$,

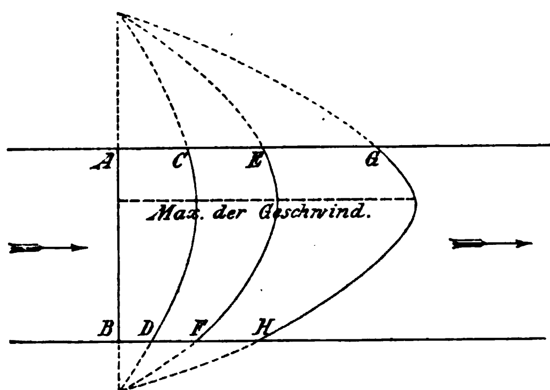
nach HAGEN . . . . $v = c\sqrt{\frac{F}{p}}\sqrt[6]{J}$,

nach BAZIN . . . . $v = \sqrt{\frac{RJ}{\alpha + \beta/R}}$, wo $R = \frac{F}{p}$,

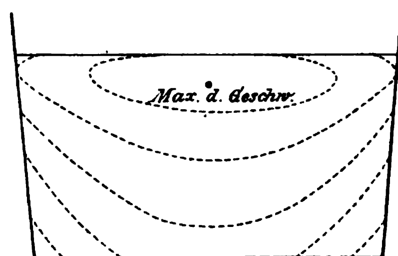
und hierin sind c, sowie α und β Konstanten, die von der Wandung abhängen; beispielsweise ist für Erde etwa $\alpha = 0{,}00028$ und $\beta = 0{,}00035$. Eine neuere Studie über diese Beziehungen rührt von HARDER[1] her und führt, wie es scheint, zu recht brauchbaren Formeln für Bodengeschwindigkeit, Durchschnittsgeschwindigkeit und für die Geschwindigkeit in irgend einem Stromfaden. Endlich sei auf ein Buch von CHRISTEN[2] hingewiesen, das zahlreiche Angaben über Formeln, Literatur, Tabellen u. s. w. enthält; die von dem Autor aufgestellte Geschwindigkeitsformel

$$v = c \cdot \frac{\sqrt[3]{QJ}}{\sqrt[4]{b}} ,$$

ist freilich wissenschaftlich nicht recht verständlich, da doch das rechts stehende Durchflußquantum Q pro Sekunde seinerseits die Geschwindigkeit v enthält. Faßt man diese Formeln zusammen, so findet man — was sich aus der Zusammenwirkung von Bodenreibung und Luftreibung erklärt und mit den Beob-



Figur 336.



Figur 337.

achtungen im Einklang steht — daß die größte Geschwindigkeit nicht in der Oberfläche, sondern etwas unter ihr liegt und daß man somit, wenn man die Geschwindigkeiten in verschiedenen Tiefen durch Horizontale darstellt, eine parabelähnliche Kurve (Figur 336) erhält; ein ursprünglich geradliniger Flüssigkeitsfaden AB baucht sich allmählich immer mehr nach vorn aus (CD, EF u. s. w.). Bei seitlicher Begrenzung kommt hierzu noch eine horizontale Verschiedenheit der Geschwindigkeit infolge der Reibung an den Wänden; und wenn man, beide Einflüsse zusammenfassend, die einem Querschnitt angehörigen Punkte gleicher Geschwindigkeit verbindet, so erhält man eine andere Klasse von Kurven, die

[1] F. HARDER, Theorie der Bewegung des Wassers in Flüssen und Kanälen. Hamburg 1878. Daselbst auch die ältere Literatur. — [2] T. CHRISTEN, Das Gesetz der Translation des Wassers u. s. w. Leipzig 1903.

ihrer Gestalt nach von den Umständen abhängigen, im allgemeinen aber ähnlich den Kettenlinien von den Wänden nach der Mitte herabhängenden Isotachen (Figur 337).

Das wichtigste, den Fluß in offenen Betten betreffende Problem betrifft jedoch die durch das Fließen veränderte Wasserhöhe und Oberflächenform; man nennt diese Größen Stauhöhe und Staukurve, und es ist auf verschiedene Weise gelungen, hierfür unter gewissen Annahmen eine Gleichung, die Staugleichung, aufzustellen. Natürlich ist diese Untersuchung für stationäre und veränderliche Bewegung gesondert durchzuführen, ebenso für gleichförmige und veränderliche Tiefe und Breite des Bettes; am einfachsten werden die Resultate für rechteckigen Querschnitt. Eine ausführliche Darstellung dieses und anderer technischer Probleme mit reicher Literaturübersicht hat u. A. FORCHHEIMER[1] gegeben.

Stationäre, laminare und turbulente Strömung. Das Problem der Bewegung von Flüssigkeiten in Röhren und offenen Betten kompliziert sich in hohem Maße durch den Umstand, daß diese Bewegung, wie sich gezeigt hat, unter verschiedenen Umständen von sehr verschiedenem Charakter sein kann und daß hierdurch die quantitativen Gesetze völlig beeinflußt werden. Es muß hierauf bei der Wichtigkeit des Gegenstands in Kürze eingegangen werden, obwohl es bei der Vielfältigkeit der ineinander eingreifenden Einflüsse kaum möglich ist, in knappem Rahmen den klaren Sinn der betreffenden Untersuchungen begreiflich zu machen; bestehen doch zwischen den beteiligten Forschern noch heute über einige prinzipielle Fragen große Meinungsverschiedenheiten, die sich ohne weiteres Material nicht entscheiden lassen und vielleicht nie entscheiden lassen werden. Aus der überaus reichen, bezüglichen Literatur, die sich über die letzten sechzig Jahre erstreckt, seien die Arbeiten von DARCY, SAINT-VENANT, BAZIN, BOUSSINESQ, REYNOLDS, Lord RAYLEIGH, COUETTE, RUDSKY, LOVE, KNIBBS, BARNES und COKER, H. A. LORENTZ, ALLIEVI sowie HAHN, HERGLOTZ und SCHWARZSCHILD angeführt.

Die Komplikation des Problems liegt darin, daß folgende Gegensätze in Betracht kommen: 1. Stationäre und veränderliche Bewegung; 2. Potential- und Wirbelbewegung; 3. laminare Bewegung, d. h. solche, wo die Flüssigkeit in Schichten konstanter Geschwindigkeit geordnet ist und keine Änderung in der Ausbreitung etwaiger Wirbelbewegung stattfindet, und andererseits turbulente oder strudelnde Bewegungen, bei denen die einzelnen Teile der Flüssigkeit beliebig durcheinander gehen; man kann auch die laminare Bewegung als regelmäßig, die turbulente als unregelmäßig bezeichnen; 4. einfache Strömung und Wellenbewegung. Diese Gegensätze und Begriffe greifen nun vielfach ineinander über, unterscheiden sich aber doch wieder wesentlich, wie denn z. B. die laminare Bewegung sehr wohl Wirbelbewegung sein kann, aber nie turbulent, so daß also zwischen Wirbel und Strudel zu unterscheiden ist. Ferner ist die Beziehung zur Zähigkeit sehr eigenartig: diese begünstigt nämlich die laminare Bewegung, kann aber unter Umständen wiederum die Schichten zur Auflösung bringen und Strudel erzeugen. Endlich spielt die schon oben (p. 960) erörterte Frage der Stabilität der verschiedenen Bewegungsarten eine wichtige Rolle.

Der springende Punkt des ganzen Problems ist folgender: Bei engen Röhren oder Betten sowie bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten (beides hängt ja auch in gewisser Weise zusammen) findet Bewegung der einen Art statt, ob sie nun speziell stationär oder laminar sei, jedenfalls aber dadurch charakterisiert, daß die Stromfäden in der Hauptsache geradlinig sind und daß der Widerstand mit der Geschwindigkeit proportional ist; in weiteren Röhren dagegen und bei größeren Geschwindigkeiten sind die Bahnen der Teilchen verschlungen, und der Widerstand ist mit dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional. Der Über-

[1] PH. FORCHHEIMER, Enzykl. d. math. Wiss. 4. (2) 351 ff. Leipzig 1906.

gang, der übrigens, wie es scheint, sehr plötzlich erfolgt, von der einen zur anderen Bewegungsart hängt offenbar mit der durch die Strudel bewirkten Zerstreuung von Energie und Herabminderung der mittleren fortschreitenden Geschwindigkeit zusammen — ein Gedanke, der denn auch verschiedentlich, zuerst von BOUSSINESQ, dann modifiziert von REYNOLDS in mathematische Form gebracht worden ist. Es wird nämlich die Geschwindigkeit aus zwei Teilen zusammengesetzt, deren erster von der Zeit unabhängig ist, also der streng stationären Bewegung entspricht, während der zweite periodisch variiert, aber derart, daß der Mittelwert über sehr kleine Zeiten null wird oder daß wenigstens eine rohe Periodizität für kleine Strecken und Zeiten vorhanden ist; die Rechnung führt dann zu einer ungefähren Darstellung der skizzierten Verhältnisse. Übrigens bemerkt BOUSSINESQ, der die turbulente Bewegung auch als „Agitationsbewegung" bezeichnet, daß es in der Wirklichkeit alle möglichen Übergänge zwischen den beiden extremen Typen geben wird, und daß man für diese Mittelzustände wenigstens einzelnes aussagen kann. Die Formeln für den Übergang aus dem einen in den anderen Zustand werden nur für gewisse Fälle einigermaßen einfach; für einige Querschnittsformen läßt sich der Übergang und die Stelle, wo er sich vollzieht, berechnen.

REYNOLDS erörtert noch in sehr anschaulicher Weise die für das Endergebnis maßgebenden Faktoren: eine freie Oberfläche begünstigt stationäre, eine feste dagegen nichtstationäre Bewegung; das Streichen von Wind über eine Wasserfläche ruft zwar eine nichtstabile Bewegung hervor, diese macht sich aber unter normalen Umständen in Wellenform und nur bei außerordentlicher Steigerung des oberflächlichen Zusammenhangs und der Zähigkeit (durch Aufgießen von Öl) in inneren Wirbeln, bei glatter Oberfläche, geltend; in sich verengernden Röhren tritt Bewegung der ersteren, in sich erweiternden Bewegung der zweiten Art auf, letzteres, indem sich zunächst ein fortschreitender Wirbelring (s. w. u.) bildet, der einen parallelen Strom nach sich zieht, und indem dann erst diese immer noch laminare, aber unstabile Bewegung in die stabile, aber turbulente übergeht; ferner sind Bettkrümmungen von Einfluß, und zwar begünstigen sie die erste Art, wenn die stärkste Bewegung an der Außenseite ist und umgekehrt; endlich spielen feste Hindernisse eine oft entscheidende Rolle.

Von den weiteren theoretischen Arbeiten über den Gegenstand sei noch folgendes angeführt: LORENTZ geht von der von REYNOLDS gegebenen Zerlegung der Strömungsgrößen in zwei Teile aus und zeigt, wodurch sich die Grundgleichungen der wirklichen Bewegung von denen der Hauptbewegung (erstes Glied) unterscheiden; sind nämlich $\bar{u}$, $\bar{v}$, $\bar{w}$ die Mittelwerte der Stromkomponenten, also

$$2\eta\frac{\partial\bar{u}}{\partial x}\ ,\qquad \eta\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial y}+\frac{\partial\bar{v}}{\partial x}\right)\ \text{u. s. w.,}$$

die Spannungen für die Hauptbewegung, so kommen jetzt als neue Spannungskomponenten Glieder wie

$$-\varrho\,\overline{u'^2}\ ,\qquad -\varrho\,\overline{u'v'}\ \text{u. s. w.}$$

hinzu, wo u', v' w' die zweiten Glieder der Stromkomponenten sind und durch die Horizontalstriche wieder Mittelwerte bezeichnet werden. Die hierauf aufgebaute Rechnung, die sich im Auszug nicht wiedergeben läßt, ergibt Anhaltspunkte für den Widerstand und für die Verteilung der mittleren Geschwindigkeiten über den Querschnitt. — HAHN, HERGLOTZ und SCHWARZSCHILD geben eine gute Übersicht über die bisherige Behandlung des Problems und zeigen, welche Annahme man im Anschluß an BOUSSINESQ in betreff der durch die Strudel scheinbar vergrößerten Reibungskonstante machen kann; freilich kommt man hiermit nicht weit, es müßte vielmehr für die Turbulenzleitung eine ähnliche

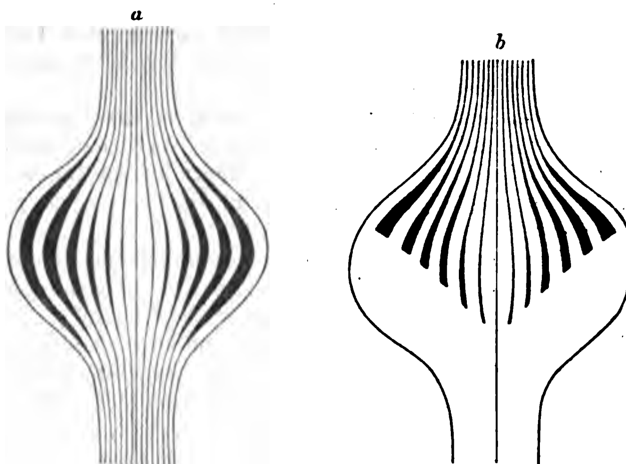
Gleichung aufgestellt werden, wie in der kinetischen Gastheorie für die Wärmeleitung, wozu die Verfasser einen vorläufigen Ansatz machen. — ALLIEVI endlich bringt die Erscheinung in eine Formel, die die Analogie mit den Schwingungen in schwach kompressiblen Medien hervortreten läßt und macht alsdann Anwendungen auf die hydraulischen Rückstöße.

Das Interesse, daß die Theorie diesem Problem entgegengebracht hat, ist auch für die experimentelle Behandlung fruchtbringend geworden. Schon DARCY, HAGEN u. A. haben einschlägige Beobachtungen gemacht; aber erst BAZIN und REYNOLDS gelang es, die Verhältnisse gemäß den Anforderungen der Theorie zu studieren. REYNOLDS operierte so, daß er gefärbte Flüssigkeitsstrahlen aus ruhenden Gefäßen in horizontale, mit einem trompetenförmigen Mundstück beginnende, mit reinem Wasser gefüllte Röhren von verschiedenen Durchmessern mit verschiedenen Geschwindigkeiten trieb. Bei kleinen Geschwindigkeiten blieben die Fäden gerade oder wanden sich, bei kleiner Unruhe des Wassers, um die Achse herum; bei größerer Geschwindigkeit aber löste sich der Faden in gewisser Entfernung vom Mundstücke durch Vermischung mit dem Wasser auf, und zwar in desto geringerer Entfernung, je größer die Geschwindigkeit war; die Beobachtung mit dem elektrischen Funken zeigte dabei mehr oder weniger distinkte Wirbel. Bei verschieden weiten Röhren war die kritische Geschwindigkeit den Durchmessern umgekehrt proportional; bei steigender Temperatur nahm sie in Übereinstimmung mit dem Gesetz von POISEUILLE ab. Im Mittel ergab sich, wenn c eine Konstante und d der Durchmesser ist, die kritische Geschwindigkeit V und der kritische Druck P in metrischen Einheiten: $V = c/(278\,d)$ und $P = c^2/(47\,700\,000\,d^3)$, und die Konstante c ist proportional mit der Reibung, umgekehrt mit der Dichte und die Funktion $1/(1 + 0{,}0336\,t + 0{,}00221\,t^2)$ von der Temperatur.

Vom Temperatureinfluß abgesehen ist also die Größe

$$\frac{V\varrho d}{\eta} = \text{const}$$

eine kritische Konstante, die zwischen 1900 und 2000 liegt. Übrigens sei bemerkt, daß REYNOLDS später die Methode der gefärbten Fäden noch auf zahlreiche andere hydrodynamische Erscheinungen angewandt und in geistvollen Experimentalvorlesungen vorgeführt hat. Neuerdings ist die Methode von H. S. HELE-SHAW weiter ausgebildet worden, namentlich nach der Seite der Färbung in verschiedenen Farben sowie der photographischen Fixierung; eine Auswahl der Bilder findet sich in seinen Mitteilungen farbig wiedergegeben, und man findet hier u. a. einige der aus der Lehre von den elektrischen Strömen bekannten Konfigurationen. Als interessantes Beispiel mögen die Figuren 338 *a* und *b* dienen, die sich auf das Fließen durch eine Ausbauchung beziehen, und von



Figur 338.

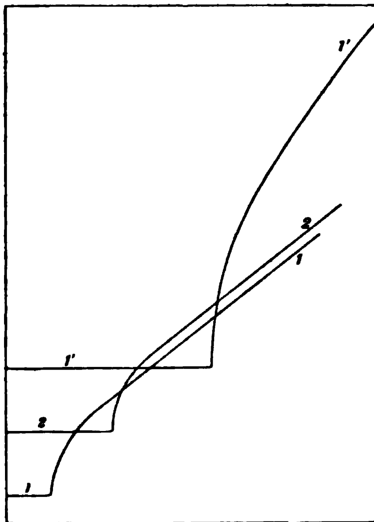
denen die zweite, bei der die Strömung plötzlich sistiert wurde, erkennen läßt, daß sich die dickeren Fäden entsprechend langsamer fortbewegen als die mittleren dünneren. Andere Bilder betreffen den Übergang von der regelmäßigen zur strudeligen Bewegung u. s. w.

Weitere Versuche von REYNOLDS betreffen zwei einander entgegenkommende Strömungen sowie die Erscheinungen auf der Oberfläche eines Teiches; auch hier wird die Theorie im ganzen bestätigt.

Nach drei verschiedenen Methoden hat COUETTE den Übergang und den Gegensatz der beiden Bewegungsarten studiert: durch Drehung von Flüssigkeit zwischen zwei koaxialen Zylindern, einem festen und einem drehbaren, wobei die zur Äquilibrierung der Reibung erforderlichen Gewichte P gemessen wurden, und wobei sich deren Quotient durch die Tourenzahl N bis zu einem gewissen Werte der letzteren als konstant erwies, während er nunmehr plötzlich ansteigt und alsdann noch in regelmäßig linearer Weise zunimmt; für die benutzte sehr dünne Schicht ergab sich

$$N < 56: \quad \frac{P}{N} = 0{,}2151 \quad ,$$

$$N > 59: \quad \frac{P}{N} = 0{,}0326 + 0{,}003832\,N \quad ,$$



Figur 339.

während in dem Grenzgebiet die Äquilibrierung sehr heikel war; die graphische Darstellung zeigt deutlich, wie brüsk der Übergang ist. Zweitens durch Strömung in Röhren, wobei die Ausflußmenge bestimmt wurde und ganz ähnliche Kurven lieferte. In Figur 339 stellt die Kurve 1 das äquilibrierende Gewicht als Funktion der Tourenzahl (1′ den Anfang derselben Kurve in fünffachem Maßstab), Kurve 2 die scheinbare Reibungskonstante als Funktion der Ausflußmenge dar. Drittens durch Beobachtung des aus einer langen horizontalen Röhre sich in Luft ergießenden Strahles, der bis zu einer gewissen Grenze ganz klar, darüber hinaus wirr und im Grenzgebiet sehr unbeständig ist; die Grenzgeschwindigkeit befolgt die von REYNOLDS aufgestellten Gesetze.

AHLBORN bedient sich der Methode der Photochronographie, und zwar mit Hilfe von auf die Wasseroberfläche gestreuten Bärlappsamens, der sich den Strömungslinien entsprechend anordnet; für das Innere werden entsprechend Sägespäne benutzt, die allmählich zu Boden sinken und durch seitliche Fenster photographiert werden.

Die mit der Theorie eng zusammenhängende Frage der Verteilung der Geschwindigkeiten im Querschnitt hat namentlich BAZIN geprüft, indem er seine vor langer Zeit bekannt gegebenen Versuche, die mit anderen von DARCY im Widerspruch standen, mit moderneren Hilfsmitteln wieder aufnahm, und zwar an einer 80 m langen, 80 cm weiten Zementröhre; es wurde an verschiedenen Stellen gemessen, an jeder in vier aufeinander senkrechten Radien und in jedem von diesen an neun Stellen, nämlich in 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15 Sechzehnteln Achsenabstand. Das Ergebnis war, daß die Geschwindigkeit wie der Kubus des Abstands abnimmt; dasselbe Gesetz fand sich auch für offene Leitungen mit halbkreisförmigem Querschnitt; eine kleine, an dem Gesetz anzubringende Korrektion ist bis zu $^3/_4$ positiv, dann bis $^{11}/_{12}$ negativ und zuletzt wieder positiv (größte Abweichung 3 $^0/_0$). Je mehr nun die Bewegung von dem regulären

Typus sich entfernt, desto größer werden die Abweichungen, exakte Messungen sind aber begreiflicherweise schwer durchzuführen.

Eine neue Methode, die auf einem geistvollen Gedanken beruht, haben BARNES und COKER angewandt, um das Problem und namentlich das Verhalten der kritischen Geschwindigkeit zu studieren. Bei der geradlinigen Bewegung wird nämlich, wenn die Röhre von außen erhitzt wird, nur der Mantel des Wassers, und, wenn sie von der Achse (durch einen vom elektrischen Strome durchflossenen Draht) erhitzt wird, nur das Wasser um die Achse herum erwärmt, während alles übrige kalt bleibt; bei der welligen Bewegung dagegen wird alles erwärmt. Die Untersuchung erfolgt entweder durch Messung der elektrischen Widerstandsänderung des axialen Drahtes oder durch Beobachtung eines am Ende der Röhre aufgestellten Thermometers, das bei Steigerung der Stromgeschwindigkeit plötzlich in die Höhe schnellt. So konnte die Proportionalität der kritischen Geschwindigkeit mit dem umgekehrten Radius erwiesen werden (für größere Durchmesser finden Abweichungen statt), es bestätigte sich, daß der Einfluß der Temperatur derselbe wie auf den Reibungskoeffizienten ist u. s. w. Eine gewisse Unsicherheit der Resultate erklärt sich dadurch, daß eben die kritische Geschwindigkeit zwischen zwei Grenzen liegt; der wahre Wert liegt, wie es scheint, der unteren Grenze des Intervalls näher.[1]

Messung der Strömungsgeschwindigkeit. Dieses Problem kann als vorwiegend technischen Interesses hier nur kurz erwähnt werden. Man kann im wesentlichen fünf Methoden unterscheiden. Die erste, bei der es sich nur um das Gesamtergebnis einer Strömung handelt, besteht in der Messung des in einer bestimmten Zeit austretenden Volumens oder Gewichts von Flüssigkeit; es muß alsdann mit der betreffenden Zeit und dem Querschnitt, der durchströmt wird, dividiert werden. Bei der zweiten Methode wird ein Körper, z. B. eine Schwimmkugel, benutzt, von dem man annehmen kann, daß er sich genau mit der Flüssigkeit mitbewegt, und dessen Bahn in einer bestimmten Zeit man mißt. Der dritte, sehr viel benutzte Apparat ist der Stromquadrant, mit dem man den Winkel bestimmt, um den ein Bleilot durch die Strömung aus der Vertikalen abgelenkt wird; mit dem tangens dieses Winkels und mit dem Gewicht des Bleis im Wasser ist das Quadrat der Geschwindigkeit proportional, der Faktor wird auf verschiedene Weise, am besten empirisch, ermittelt. Der vierte Apparat ist die PITOTsche Röhre, die aus zwei etwa rechtwinklig zueinander gelegenen Schenkeln, einem langen und einem kurzen besteht, mit dem erweiterten Mundstück des kürzeren der Strömung entgegengehalten wird und durch das Ansteigen der Flüssigkeit in dem vertikalen langen, mit Graduierung versehenen Schenkel den Druck, also auch die Geschwindigkeit der Flüssigkeit angibt; die Eichung erfolgt wieder empirisch. Endlich fünftens ist der WOLTMANNsche Flügel zu nennen, bei dem die Achse eines kleinen, mit windschiefen Flügeln versehenen Rades in eine mit dem Wasserdruck proportionale Drehung

[1] J. BOUSSINESQ, in einer großen Reihe von Abhandlungen und Monographien, zuerst Journ. de math. (2) **13.** 1868 und Mém. div. Savants **23.** Paris 1877; zuletzt C. R. **122.** 1289. 1369. 1445. 1517. 1896; **123.** 7. 77. 141. 1896; Sep.-Abdruck „Theorie des wirbelnden Strömens u. s. w." Paris 1897; C. R. **124.** 1327. 1411. 1492. 1897; **125.** 6. 69. 142. 203. 1897. — O. REYNOLDS, Proc. Roy. Soc. 1883. p. 84; Trans. Roy. Soc. **174** A. 1883; R. Inst. of Gr. Brit. 1884 u. 1893. — M. COUETTE, Journ. de phys. (2) **9.** 414. 1890. — BAZIN, vgl. J. BOUSSINESQ, C. R. **122.** 1525. 1896. — M. P. RUDSKI, Phil. Mag. (5) **35.** 439. 1893. — H. A. LORENTZ, Zitt.-Versl. Amsterd. 1897/98. p. 28. — H. S. HELE-SHAW, Nat. **58.** 34. 1898; R. Inst. of Gr. Brit. 1899. Febr.; C. R. **132.** 1306. 1901. — G. H. KNIBBS, Journ. a. Proc. Soc. N. S. Wales **31.** 314. 1898. — H. F. BARNES u. E. G. COKER, Phys. Rev. **12.** 372. 1901; Proc. Roy. Soc. **71.** 152. 1902; **74.** 341. 1905. — F. AHLBORN, Hamb. Naturf. Vers. 1901; Phys. Ztschr. **3.** 120. 1901. — M. L. ALLIEVI, Rev. de Méc. 1904; Sep.-Abdr. Paris 1904. — H. HAHN, G. HERGLOTZ u. K. SCHWARZSCHILD, Ztschr. f. Math. u. Phys. **51.** 411. 1905. — Von den Versuchen MAREYs nach seinem bekannten Verfahren wird, da sie sich mehr auf Wellen beziehen, später die Rede sein.

versetzt wird; die an einem Zählapparat ablesbare Tourenzahl wird durch eine Eichungstabelle auf die Geschwindigkeit des Wassers umgerechnet; bei neueren Typen findet eine elektrische Übertragung der Tourenzahl statt, so daß man außen ablesen kann, während der Apparat im Innern arbeitet. — Alle diese Methoden und Apparate sind im Laufe der Zeit verbessert worden, so der Stromquadrant namentlich durch italienische Strombautechniker, die PITOTsche Röhre durch REICHENBACH, DARCY u. A., der WOLTMANNsche Flügel durch AMSLER-LAFFON. Näheres, auch über die Wassermesser, die die durchfließende Wassermenge zeitlich integrieren, findet man in der technischen Literatur.[1]

Ein besonderes Kapitel bildet die Methodik der Geschwindigkeitsmessung für das Wasser der Weltmeere, besonders soweit es sich um die tieferen Schichten handelt. Hierfür sind besondere, den Tiefseeverhältnissen angepaßte Treibkörper konstruiert worden, die zum Teil ihren in der Tiefe angenommenen Stand nach dem Heraufholen noch erkennen lassen; es kann aber darauf nicht näher eingegangen werden, und es ist auf die nautische Literatur zu verweisen.

Meeresströmungen. In den großen Weltmeeren und namentlich in ihren oberflächlichen Schichten zeigt sich die merkwürdige Erscheinung der Strömungen, durch die große Wassermassen in dauernde Bewegung von bestimmter Richtung versetzt werden; die Beschreibung im einzelnen gehört nicht hierher, es sei nur bemerkt, daß es kalte und warme, äquatoriale und polare, Trift- und Antitriftströmungen u. s. w. gibt und daß sie infolge der Wärmekonvektion eine wichtige Rolle in der Klimatologie spielen; das bekannteste Beispiel ist der von Mittelamerika nach dem nordwestlichen Europa fließende Golfstrom. Das physikalisch Interessante an dem Problem ist der Umstand, daß es sich hier um Wirkungen handelt, die nach Ausdehnung und Energiequantum ganz gewaltig sind und daß man sich zunächst vergeblich nach entsprechend leistungsfähigen Ursachen umsieht. In der Tat haben alle älteren Theorien, die auf der Erdrotation, der Verdunstung, den Temperaturdifferenzen, dem Salzgehalt u. s. w. beruhen, sich als unbrauchbar erwiesen, und erst in neuerer Zeit ist es ZÖPPRITZ[2] gelungen, eine annehmbare Theorie zu entwickeln. Die treibende Kraft ist hiernach der Wind, und man hatte hiervon auch bereits öfters gesprochen; aber erst ZÖPPRITZ zeigte, wie gewaltig die Wirkung des über das Meer streichenden Windes sein kann, wenn er genügend lange Zeit und während dieser in der Hauptsache immer in gleicher Richtung weht. Hierdurch wird nämlich zunächst die oberste Schicht durch äußere Reibung und durch diese alsdann die tieferen Schichten durch innere Reibung in Bewegung gesetzt, bis schließlich die Bewegung den Boden erreicht hat; unregelmäßige Schwankungen des Windes werden sich nicht geltend machen, da ihre Wirkung gegenüber der summierten Hauptwirkung verschwindet. Nimmt man die x-Achse horizontal, die z-Achse vertikal und beschränkt den Vorgang auf die xz-Ebene, so hat man die Gleichungen

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad , \qquad \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\eta}{\varrho}\Delta u = 0 \quad ,$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} - \frac{\eta}{\varrho}\Delta w - g = 0 \quad .$$

Für horizontale Oberfläche und horizontalen Boden, also konstante Tiefe h kann man $w = 0$ setzen und sich auf u als Funktion von t und z beschränken; man hat dann die Grundgleichung

[1] PITOT, Déscr. d'une machine p. mes. la vitesse des eaux etc. Paris 1732. — WOLTMANN, Theorie und Gebrauch des hydrometrischen Flügels. Hamburg 1732 und Leipzig 1832. — Vgl. v. BAUERNFEIND, Elemente der Vermessungskunst. Stuttgart 1879 und später. —
[2] K. ZÖPPRITZ, WIED. Ann. 3. 582. 1878.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\eta}{\varrho} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

(alle anderen Glieder werden, wie leicht ersichtlich, null) für das Innere; am Boden kann man u null setzen, in der Oberfläche ist

$$-\eta \frac{\partial u}{\partial z} = \varkappa (u' - u) \quad ,$$

wo u' die als irgend eine Funktion der Zeit $\varphi(t)$ gegebene Geschwindigkeit des Windes ist; η ist die innere, $\varkappa$ die äußere Reibung. Dieses Formulierungssystem ist aber ganz identisch mit dem entsprechenden der Wärmeleitung, und man braucht die Lösung nur herüberzunehmen. Ist der Zustand stationär, so wird einfach

$$u = u_0 \frac{h - z}{h} \quad ,$$

wo u_0 die oberflächliche Geschwindigkeit ist; mit der des Windes steht sie in der Beziehung ($\varkappa / \eta = \beta$):

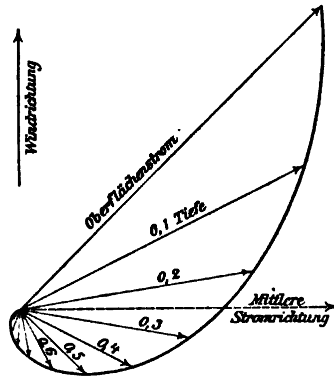
$$u_0 = u_1 \frac{\beta h}{\beta h + 1} \quad ,$$

sie ist also für flaches Wasser wesentlich kleiner als die des Windes, geht aber für sehr große Tiefe in diese über. Die Hauptgleichung aber zeigt, daß, nachdem die für die Erreichung des stationären Zustandes erforderliche Zeit vergangen ist, die Geschwindigkeit eine lineare Funktion der Höhe der Schicht über dem Boden ist; dabei ist zwar die Tatsache der Erregung sämtlicher Schichten eine Folge der Reibung, das Gesetz der Geschwindigkeit der verschiedenen Schichten ist aber von der Reibung unabhängig, also für leicht bewegliche und zähe Flüssigkeiten ganz das gleiche. Während des veränderlichen Zustandes, der dem stationären auch dann vorausgeht, wenn u_1 selbst eine Konstante ist, also gleichförmiger Wind angenommen wird, erhält man natürlich gemischt trigonometrisch-exponentielle Lösungen, die im allgemeinen sehr kompliziert sind, hier aber mit Rücksicht auf die tatsächlichen Verhältnisse vereinfacht werden dürfen. Es genüge hier von den Ergebnissen dieses anzuführen, daß die Ausbreitung der Strömung in die Tiefe außerordentlich langsam erfolgt; nimmt man z. B. eine Tiefe von 4000 m an, wie sie sehr häufig vorkommt, so wird durch einen konstant wehenden Wind in der halben Tiefe, d. h. in 2000 m, nach 10000 Jahren erst eine Geschwindigkeit von 3,6 %, nach 100000 Jahren eine solche von 46,1 % und nach 200000 Jahren erst eine solche von 49,8 %, also etwa der stationäre Zustand (50 %) erreicht. Bei sehr großer Tiefe müssen 239 Jahre vergehen, ehe die halbe Oberflächenströmung eine Tiefe von 100 m erreicht.

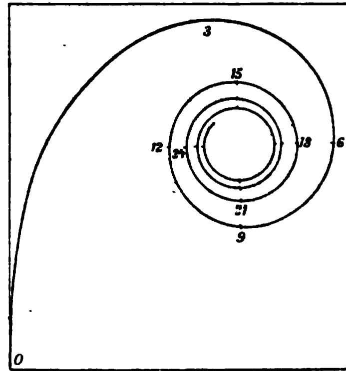
Die Theorie von Zöppritz mußte hier vorangestellt werden, weil sie das Problem zum ersten Male auf eine wissenschaftliche Basis gestellt hat. Inzwischen hat sich jedoch herausgestellt, daß ihre Ergebnisse mit der Erfahrung nur in speziellen Fällen und auch da nur annähernd stimmen; und die Ursache des Widerspruchs liegt darin, daß die übrigen Faktoren neben Wind und Reibung doch sehr wesentlich mitwirken und das Endergebnis völlig umgestalten. Hier setzen die Arbeiten von Hoffmann, Bjerknes, Forch, Nansen und vielen Anderen ein, ganz besonders aber die Studien von Ekman, von denen die letzte, eine umfangreiche Monographie, die Frage in anschaulicher und rechnerisch einfacher Weise im wesentlichen erschöpfend erledigt; es kann hier nur weniges daraus angeführt werden.[1] Von der Erdrotation läßt sich zunächst ganz allgemein

[1] P. Hoffmann, Zur Mechanik der Meeresströmungen; Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung. Berlin 1884. — V. Bjerknes, Öfv. Svensk. Akad. Förh. **58**. 739. 1901. — C. Forch, Ann. d. Hydrographie **34**. 114. 1906. — F. Nansen, Die Ursachen der Meeres-

sagen, daß sie die den Strömungen entsprechende Bewegungsenergie wesentlich herabmindert; und sodann für die eigentlichen Triftströmungen, daß sie ihr Geschwindigkeitsgesetz nach Größe und Richtung sehr eigentümlich gestaltet. In einem stationären, reinen Triftstrom nimmt nämlich die Geschwindigkeit nach der

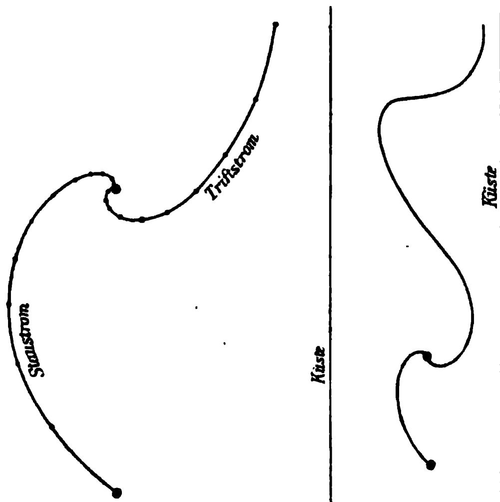


Figur 340.



Figur 341.

Tiefe nicht arithmetisch, sondern geometrisch ab, und die Richtung erfährt gegen die des Windes eine Ablenkung, die schon an der Oberfläche 45° beträgt und nach unten hin immer größer wird; die Tiefe, in der sie gerade umgekehrt ist, kann man als die Tiefe des Triftstromes bezeichnen. Hiernach erhält man für die Schichten in 1, 2, ... zehnteln Tiefe das obenstehende Diagramm der Vektorgeschwindigkeiten (Figur 340). Schließlich findet man noch, daß die mittlere Stromrichtung auf der Windrichtung gerade senkrecht steht. Soweit der stationäre Zustand. Dieser stellt sich aber erst allmählich her, und zwar mittels einer Reihe von Schwingungen der Geschwindigkeit nach Größe und Richtung, die man sehr anschaulich charakterisieren kann durch die Radienvektoren einer Spirale, die an der Oberfläche (Figur 341) von großen, nach der Tiefe zu von immer kleineren Dimensionen ist und dabei zugleich Anfangs- und Endpunkt verändert. Übrigens spielen sich diese Schwingungen, bei denen, wie leicht ersichtlich, jede Periode, also jeder Umlauf der Spirale, einem Zeitraum von „12 Pendelstunden" entspricht, alles in allem (d. h. bis zum unmerklich werden) durchaus nicht langsam, sondern relativ sehr schnell — in Tagen bis Wochen — ab. — Bisher wurde reiner Triftstrom angenommen; modifiziert wird er nun aber wesentlich durch die Stauung der Wasseroberfläche und die Rückwirkung der Küsten. Für den

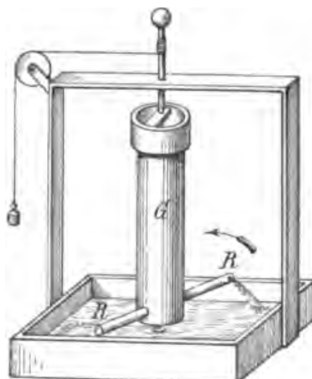


Figur 342. Figur 343.

strömungen, PETERM. Geogr. Mitt. 1905. — V. W. EKMAN, Nyt Mag. f. Naturvid. **40.** Heft 1. 1902; Ark. f. Math. och Fys. **2.** 1. 1905; Svensk. Vet. Akad. Förh. 1905. — Monographie: Beiträge zur Theorie der Meeresströmungen 1906 (Sep.-Abdr. aus Ann. d. Hydrographie).

Staustrom erhält man eine ähnliche, aber anders gelegene Rosette wie die der Figur 340; das kombinierte Diagramm nimmt demgemäß Formen an wie die der Figur 342. — Zieht man endlich noch die Dichtedifferenzen in Betracht, so wird hierdurch die Geschwindigkeit des Oberflächenstromes im allgemeinen beträchtlich gesteigert und die Richtung in dem Sinne verändert, daß die Diagrammkurve Inflexionspunkte erhält; das Ergebnis ist etwa eine Kurve wie Figur 343. — Diese und weitere Resultate der Theorie (Antitrift, Tiefen- und Bodenstrom, ansteigender Boden; schräge und gekrümmte Küsten, Meerengen u. s. w.) sind bereits an zahlreichen Strömungen geprüft und in befriedigender Weise bestätigt worden; es kann aber darauf an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

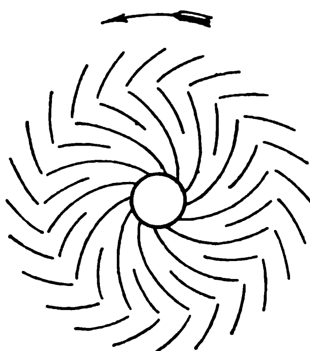
Wirkungen bewegter Flüssigkeit. Man kann dieselben in vier Klassen teilen. Die erste Wirkung besteht in dem Widerstand, den die Flüssigkeiten der Bewegung fester Körper, die sich in oder mit ihnen bewegen, entgegensetzen, und der teils Trägheitswiderstand (s. Artikel „Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten") teils Reibungswiderstand (s. Artikel „Reibung") ist. Die drei anderen Wirkungen sind mehr aktiver Natur und beruhen: 1. auf dem Druck (potentielle Energie), 2. auf dem Stoß (aktuelle Energie) und 3. auf Reaktionswirkung, und letztere kann wieder Druck- oder Stoßwirkung sein. Die Druckwirkung hängt von dem Gewicht der drückenden Flüssigkeitssäule ab und ist mit diesem proportional. Die Stoßwirkung hängt außerdem von der Geschwindigkeit der stoßenden Flüssigkeitsmassen ab; sie ist, wenn gleiche Massen betrachtet werden, der Geschwindigkeit, in gleichen Zeiten dagegen, wie hieraus folgt, dem Quadrat derselben proportional; gewöhnlich hat die Flüssigkeit ihre Geschwindigkeit durch Fall von einer gewissen Höhe erlangt, und aus den Fallgesetzen folgt somit für gleiche Zeiten die Proportionalität der Wirkung mit der Fallhöhe. Ist der Stoß schief, so hat man Normalstoß, Parallelstoß und Seitenstoß zu unterscheiden und diese, wie eine einfache, unter gewissen Voraussetzungen durchgeführte Betrachtung zeigt, bezw. dem Sinus, dem Quadrat des Sinus des Einfallswinkels und dem Sinus des doppelten Einfallswinkels proportional zu setzen. Die Reaktionswirkung endlich tritt ein, wenn, statt daß die Flüssigkeit plötzlich einen Stoß oder Druck ausübt, umgekehrt der ursprünglich symmetisch verteilte und darum wirkungslose Druck oder Stoß plötzlich an einer oder einigen Stellen aufhört und damit die Symmetrie gestört wird. Die einfachste Demonstration des Vorgangs bietet das sogen. SEGNERsche Reaktionsrad (Figur 344) dar. Gießt man in das Gefäß G Wasser und läßt es aus Öffnungen, die an den Enden der horizontalen Röhre RR seitlich angebracht sind, ausfließen, so rotiert der Apparat im Sinne des Pfeiles. Eine scharfe Grenze zwischen Stoßapparaten und Reaktionsapparaten läßt sich, wie man einsieht, gar nicht ziehen, da man auch bei ersteren das Wasser abfließen lassen muß und zwar naturgemäß nach einer der beabsichtigten Stoßwirkung mehr oder weniger entgegengesetzten Seite.



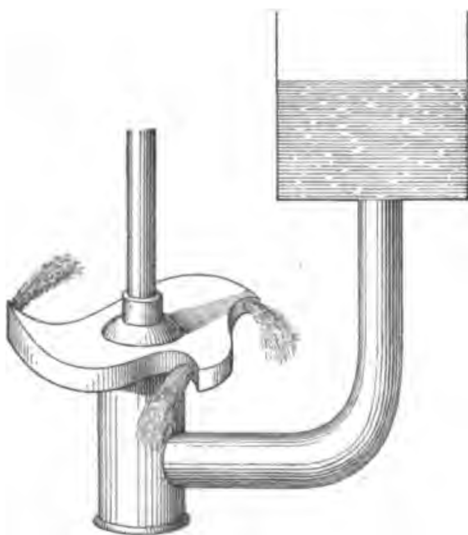
Figur 344.

Wassermotoren. Die genannten Wirkungen kommen bei den Wassermotoren zur Anwendung, die in der Technik eine ausgedehnte Rolle spielen, hier aber nur kurz erwähnt werden können. Die beiden wichtigsten Klassen solcher Motoren sind die Wasserräder einerseits und die Turbinen andererseits. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Klassen ist nicht die Horizontalität oder Vertikalität der Achse, auch nicht die mehr potentielle oder mehr kinetische Natur der wirksamen Energie, sondern der Bewegungscharakter des Wassers während der Arbeitsleistung: bei den Wasserrädern kommt es relativ zu den Schaufeln

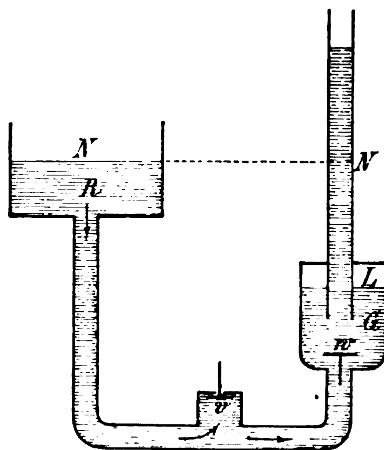
bezw. Kammern zur Ruhe, bei den Turbinen fließt es gleichförmig oder gar beschleunigt hindurch; natürlich hängt es hiermit zusammen, daß bei den Wasserrädern die potentielle Energie der Schwere, bei den Turbinen die Geschwindigkeit die größere Rolle spielt. Es gibt aber Grenztypen, die mit fast gleichem Rechte in jede der beiden Klassen eingereiht werden können. Im einzelnen unterscheidet man bei den Rädern: die oberschlächtigen, bei denen das Wasser nahe dem Scheitel eintritt, also durch Druck und Stoß, hauptsächlich aber durch ersteren wirkt; die unterschlächtigen, bei denen das Wasser nahe der Sohle eintritt und somit fast ausschließlich durch seine Geschwindigkeit wirkt; und noch andere Typen, die eine gewisse Mittelstellung zwischen jenen beiden einnehmen, wie die mittelschlächtigen und die rückenschlächtigen Wasserräder. Übrigens hat die Konstruktion im Laufe der Zeit große Wandlungen durchgemacht und ist namentlich in der Richtung vervollkommnet worden, daß die relative Ruhe des Wassers gegen den Mechanismus nicht mehr stoßweise und für längere Zeit, sondern nur allmählich und nur für einen Augenblick erzwungen wird. Die Turbinen andererseits, die sich schon äußerlich durch die stetig gekrümmten Schaufeln oder aus solchen zusammengesetzten Kombinationen auszeichnen, kann man nach der Art, wie das Wasser durchströmt, in axiale und radiale, nach dem Umfang des Wasseraufschlags in Vollturbinen und Partialturbinen (eine besondere Stellung nimmt die „Grenzturbine" ein), nach dem Charakter der Arbeitsleistung in Druck- oder Aktionsturbinen und Gegendruck- oder Reaktionsturbinen, endlich nach der Lage der Achse in Vertikal- und Horizontalturbinen einteilen. Im übrigen ist die Zahl der individuellen Typen außerordentlich groß, die meisten von ihnen führen die Namen ihrer Erfinder.



Figur 345.



Figur 346.



Figur 347.

Als Beispiele mögen die beistehenden Schemen der FOURNEYRONschen Turbine (Figur 345) und der schottischen Reaktionsturbine (Figur 346) dienen; bei jener sieht man auch die den eigentlichen Kammern vorgestellten Leitkammern, die dem

Druck die erwünschte Richtung geben und sehr mannigfache Formen aufweisen. — Einen besonderen Typus stellt die Schraubenturbine dar, gewissermaßen eine Umkehrung der Schiffsschraube. — Die Turbinen haben vor den Wasserrädern den Vorzug, größere Tourenzahlen zuzulassen, wodurch die Transmission auf die meist schnell laufenden Maschinen erleichtert und der Wirkungsgrad erhöht wird; bei guten Turbinen geht letzterer bis zu 85 und selbst 88 °/₀ hinauf; der dann noch verbleibende Rest entfällt auf die unvermeidliche Reibung, den Wasserverlust, die Endgeschwindigkeit u. s. w.

Von anderen Wassermotoren seien noch zwei erwähnt: Die Wassersäulenmaschinen, die durch Wasserdruck eine hin und her gehende Bewegung liefern, gerade wie die Dampfmaschinen durch den Druck des Dampfes; und der hydraulische Widder oder Stoßheber. Dieser zeichnet sich dadurch aus, daß er Flüssigkeit teilweise auf eine höheres Niveau als das des speisenden Reservoirs hebt. Die Figur 347 gibt ein Schema dieser interessanten Maschine. Das aus dem Reservoir R herabfließende Wasser würde im stationären Zustand, wenn sowohl das nach unten gehende Ventil v als auch das nach oben gehende w offen sind, das Wasser in der Steigröhre S bis zum Niveau N treiben; sobald es aber durch seinen Druck v schließt, stößt es mit erhöhter Wucht auf w und die in G enthaltene Luft L und treibt dadurch das Wasser über N hinaus. Wie man sieht, ist die Maschine keine rein hydraulische, sondern, wegen der Mitwirkung der komprimierten Luft, zugleich eine pneumatische (aerodynamische).[1]

---

[1] Näheres über die hydraulischen Maschinen sehe man in WEISBACHs Ingenieur- und Maschinenmechanik 2, in LUEGERs Lexikon und anderen technischen Werken.

Ausfluß und Strahlbildung.

Von F. AUERBACH.

Hat ein Gefäß, das Flüssigkeit enthält, eine oder mehrere Öffnungen, die tiefer liegen als Teile der Flüssigkeit, so fließt diese aus und bildet einen oder mehrere Strahlen; ist künstlicher Überdruck vorhanden, so kann der Ausfluß auch aus der oberen Oberfläche erfolgen, und der Strahl geht alsdann nach oben. Hierüber sind zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen angestellt worden, über die der vorliegende Artikel einen kurzen Überblick geben soll.

Ausflußgeschwindigkeit. Die erste Frage ist die, mit welcher Geschwindigkeit die Flüssigkeitsteilchen durch die Öffnung ins Freie treten. Die Antwort hierauf gibt das schon von TORRICELLI[1] gefundene und nach ihm benannte TORRICELLIsche Theorem: Die Geschwindigkeit des Ausflusses aus einer Öffnung, die in der Tiefe h unter dem Flüssigkeitsspiegel liegt, ist gleich der Geschwindigkeit eines Körpers, der die Höhe h frei durchfallen hat. Die Ausflußgeschwindigkeit ist also [p. 363, Gleichung (10)]

$$v = \sqrt{2gh} \quad . \tag{1}$$

Die Größe h wird die Druckhöhe genannt.

Die Methoden, mittels deren TORRICELLI, GUGLIELMINI und neuere Forscher, unter denen besonders WEISBACH zu nennen ist, diesen Satz abgeleitet bezw. geprüft haben, sind sehr verschiedenartig; sie haben aber größtenteils das gemeinsam, daß nicht die Geschwindigkeit selbst, sondern die Ausflußmenge in der Zeiteinheit gemessen und hieraus jene berechnet wurde, was, wie sich zeigen wird, in den meisten Fällen nicht erlaubt ist. Handelt es sich nur um relative Beobachtungen zur Prüfung der Gleichung (1), so kann man sich mit Vorteil eines von L. WEBER[2] angegebenen Apparats, im wesentlichen aus einer graduierten Glasröhre bestehend, bedienen. Um die Geschwindigkeit direkt zu messen, tut man am besten, sie mit einer anderen, auf ihr senkrechten, zu kombinieren. Ist z. B. die Öffnung im Boden des Gefäßes angebracht, so daß die Bewegung der austretenden Teilchen vertikal nach unten gerichtet ist, so kann man durch momentane Beleuchtung auf einem horizontal bewegten Schirm ein Bild in Gestalt einer geneigten Linie erhalten und aus der Neigung und der Geschwindigkeit des Schirmes die Ausflußgeschwindigkeit ableiten, eine Methode, die in der Aus-

[1] TORRICELLI, Opera geometrica, Florenz 1644, Abschnitt 2: de motu gravium naturaliter descendentium. Übrigens fand TORRICELLI nur die Proportionalität mit $\sqrt{h}$, den Faktor $\sqrt{2g}$, also das Gesetz in obiger Form hat erst JOH. BERNOULLI angegeben. — [2] L. WEBER, Rep. d. Phys. **15**. 50. 1879.

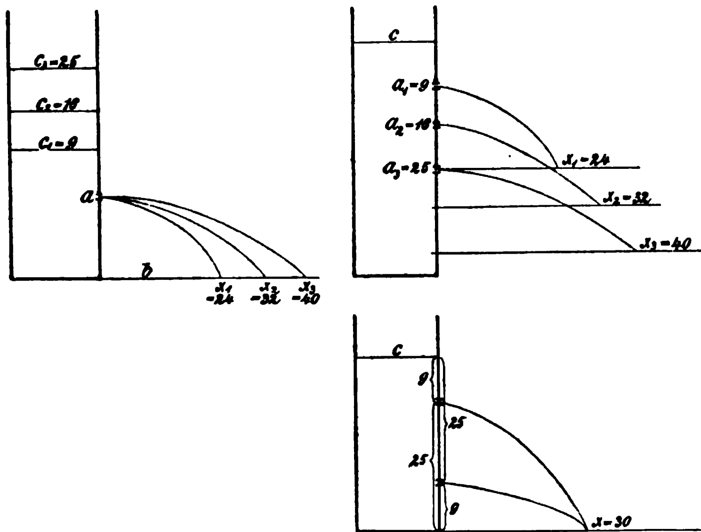
führung freilich komplizierte Hilfsmittel erfordert. Hier ist namentlich auf die umfangreiche Untersuchung von VAUTIER[1] hinzuweisen, der die Methode in zwei Weisen verwandte, nämlich einmal unter Zwischenschaltung eines rotierenden Spiegels zwischen Flüssigkeit und Schirm, zweitens unter Anwendung einer photographischen Platte als Schirm. Als Objekte dienten Tröpfchen eines Gemisches von Nitrobenzol und Terpentinöl, die in das ausfließende Wasser gebracht wurden. Einfacher ist es, die Kombination der beiden aufeinander senkrechten Bewegungen der Flüssigkeit selbst zu überlassen, was man am besten bei Benutzung einer in einer vertikalen Seitenwand des Gefäßes angebrachten Öffnung erreicht. Die Ausflußbewegung ist dann nämlich horizontal (x) gerichtet, hierzu kommt die vertikal nach unten (z) gerichtete Bewegung des freien Falles, dem die Teilchen unterliegen, und somit muß die Bahn, die ein Teilchen beschreibt, mit der eines mit der horizontalen Geschwindigkeit v geworfenen Körpers übereinstimmen, d. h. eine Parabel sein; in der Tat erhält man durch Elimination der Zeit t aus den Gleichungen

$$x = vt = \sqrt{2gh} \cdot t \quad , \qquad z = \frac{g}{2} t^2$$

die Gleichung

(2) $$x^2 = 4hz \quad .$$

Sorgt man überdies für Konstanterhaltung des Spiegels im Gefäß durch ständigen Zufluß und macht damit die Erscheinung stationär, so beschreiben



Figur 348.

alle Teilchen nacheinander dieselbe Parabel, bilden diese also auch gleichzeitig miteinander. Man kann nun die Formel (2), also auch das TORRICELLIsche Theorem prüfen, indem man untersucht, ob für konstantes z wirklich x^2 mit h proportional ist, d. h. ob die Quadrate der Entfernungen von der Gefäßwand, in den die Strahlen aufschlagen, den Druckhöhen proportional sind; und zwar entweder indem man (Figur 348a) für eine und dieselbe Öffnung a und dasselbe Aufschlagsniveau b den Spiegel variiert (c_1, c_2, c_3), oder indem man bei gleichem Spiegel c (Figur 348b) verschiedene Öffnungen a_1, a_2, a_3 und dementsprechend

[1] TH. VAUTIER, C. R. **102.** 165. 1886; Thèse à la Fac. d. Scienc. Paris 1888; Ann. chim. phys. (6) **15.** 433. 1888.

verschiedene Aufschlagniveaus b_1, b_2, b_3 anwendet. Endlich kann man zur Bestätigung noch den interessanten Satz heranziehen, daß x nur von dem Produkt hz abhängt, daß also, wenn (Figur 348*c*) von zwei Öffnungen a_1 und a_2 die eine ebenso tief unter dem Spiegel wie die andere über dem Boden liegt, die beiden aus ihnen fließenden Strahlen sich im Niveau des Bodens treffen.

Die Versuche, die namentlich von technischer Seite in großer Zahl und mit Variation aller Umstände ausgeführt worden sind, haben das TORRICELLIsche Theorem zwar im großen ganzen bestätigt; sie liefern aber doch kleine Abweichungen und zwar, was zunächst die Geschwindigkeit unmittelbar an der Öffnung betrifft, ausnahmslos etwas kleinere Geschwindigkeiten. Es liegt auf der Hand, daß man die Ursache in der Reibung der Flüssigkeitsteilchen bei dem Ausfluß zu suchen hat. In der Praxis wird dem Rechnung getragen, indem man die TORRICELLIsche Formel durch die neue

$$v = \varphi \sqrt{2gh}$$

ersetzt, in der φ der Geschwindigkeitskoeffizient heißt; er ist immer ein echter Bruch und, wie z. B. die folgenden Versuche von WEISBACH an einem gut abgerundeten Mundstück von 1 cm Durchmesser

h	0,02	0,5	3,5	17	103 m
φ	0,959	0,967	0,975	0,994	0,994

zeigen, ein Bruch, der für größere Druckhöhen nur sehr wenig, für kleinere Druckhöhen aber bis zu mehreren Prozent hinter eins zurückbleibt. Man kann diese Abweichung auch so ausdrücken, daß man sagt: durch die Reibung tritt ein Verlust an Druckhöhe ein, und zwar derart, daß an die Stelle von h jetzt $\varphi^2 h$ tritt. Der Druckhöhenverlust ist also

$$(1-\varphi^2)h = \left(\frac{1}{\varphi^2} - 1\right)\frac{v^2}{2g} = \zeta\frac{v^2}{2g} \quad ;$$

die in dem letzten Ausdruck benutzte Größe

$$\zeta = \frac{1}{\varphi^2} - 1$$

kann man als Widerstandskoeffizienten bezeichnen.

Eine zweite Verallgemeinerung muß man an der Formel (1) anbringen, wenn man unter v die Geschwindigkeit an einer beliebigen Strahlstelle versteht. Ist nämlich z der Höhenabstand zwischen der Mitte der Öffnung und der betreffenden Strahlstelle, so hat man:

$$v = \varphi\sqrt{2g(h+z)} \quad ,$$

und hier kann, wie sich gezeigt hat, der Koeffizient φ auch Werte annehmen, die bis zu einigen Prozent größer als eins sind — eine Folge des Umstands, daß bei dieser Formel die Geschwindigkeit aller Strahlfäden als gleich angenommen wird, was nicht richtig ist, zumal im Inneren des Strahles vermutlich ein etwas geringerer Druck als der Atmosphärendruck herrscht.

Etwas abweichend sind die Ergebnisse, zu denen VAUTIER nach seinem genannten Verfahren gelangte. Nach ihm gilt das TORRICELLIsche Gesetz selbst bei kleinen Öffnungen und kleinen Druckhöhen auf $^1/_3$ $^0/_0$ genau. Für stark reibende Flüssigkeiten (mehr als 3000 mal so stark wie Wasser) ist die Geschwindigkeit in der Öffnung annähernd proportional dem Drucke und umgekehrt proportional dem Reibungskoeffizienten; sie wächst dann bis zu 5 cm Abstand von der Öffnung linear. Die bei gegebener Druckhöhe disponible Arbeit wird bei Flüssigkeiten ohne wesentliche Reibung, z. B. Wasser, gänzlich für die kinetische Energie des Strahles verwendet; bei den stark reibenden hingegen geht ein

Bruchteil auf die Reibung der Fäden gegeneinander verloren; unter der Annahme, daß der Ausfluß, wenn Druck oder Reibung variieren, sich selbst ähnlich bleibt, kann man den Einfluß der Reibung durch einen der Geschwindigkeit und der Zähigkeit proportionalen Druckverlust darstellen. Übrigens ist die aus Strahldurchmesser und Ausflußmenge berechnete mittlere Geschwindigkeit stets, und zwar für alle Querschnitte, etwas kleiner als die anderweitig ermittelte axiale Geschwindigkeit.

Schulapparate zur Demonstration des Ausflusses sind mehrfach angegeben worden; als Beispiel sei hier der von HARTL[1] erwähnt. Das Rohr, das unten oder seitlich Öffnungen hat, hängt an einem biegsamen Schlauche, so daß sich die Reaktion direkt messen läßt; das untere Ende trägt zu diesem Zwecke einen Zeiger, der vor einer nach Grammen geeichten Skale spielt. An einer anderen Skale wird die seitliche Wurfweite gemessen.

Wendet man der Reihe nach verschiedene Flüssigkeiten an, so erhält man die Bestätigung des im TORRICELLIschen Theorem gleichfalls schon enthaltenen Satzes: Die Ausflußgeschwindigkeit bei gleicher Druckhöhe ist für alle Flüssigkeiten dieselbe. Dieser Satz entspricht völlig dem von der gleichen Fallgeschwindigkeit aller Körper. Es ist aber zu beachten, daß sich der Satz auf die Druckhöhen, nicht auf die Drucke p bezieht; es ist nämlich, unter σ die Dichte verstanden,

$$v = \sqrt{\frac{2p}{\varrho}} \quad ,$$

bei gleichen Drucken also die Ausflußgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten der Wurzel aus deren Dichte umgekehrt proportional.

Von geringerem Interesse ist der letzte in der Gleichung (1) enthaltene Satz, wonach v auch von g abhängig ist, also von Ort zu Ort ebenso wie Fallraum, Pendellänge u. s. w. variiert.

Theoretisch hat man sich des TORRICELLIsche Theorem auf verschiedene Weise durch elementare Betrachtungen, welche die Analogie mit dem freien Falle benutzen, begreiflich zu machen gesucht, ohne daß dieselben jedoch auf Strenge Anspruch erheben könnten; am befriedigendsten ist noch die zuerst von D. BERNOUILLI gegebene Ableitung[2] aus dem Satze von der lebendigen Kraft, d. h. durch Ansatz der Gleichung, daß die Arbeit beim Sinken des Spiegels um einen gewissen Betrag gleich der kinetischen Energie der gleichzeitig ausgeflossenen Flüssigkeit ist. Dagegen führen die hydrodynamischen Grundgleichungen ohne weiteres zum Ziel, und zwar zu einem solchen, das weit allgemeiner ist, als das genannte Theorem. Schreibt man nämlich die Gleichung (41) (s. Artikel „Hydrodynamik", p. 949), indem man sie auf stationäre Bewegung anwendet, die Dichte konstant setzt und von Kräften nur die Schwere annimmt, in der Form

$$(3) \qquad \frac{v^2}{2} - gz + \frac{p}{\varrho} = \text{const} \quad ,$$

und bildet man sie einmal für den Spiegel, wo $z = 0$ und der Druck p_0 sei, andererseits für die freie Strahloberfläche (unverändert), so erhält man durch Subtraktion

$$v_1^2 - v_0^2 = 2gz + \frac{2}{\varrho}(p_0 - p)$$

oder, wenn q_0 der Querschnitt im Spiegel, q der in der Öffnung oder besser der des Strahles ist (s. u.), mit Benutzung der Gleichung $vq = v_0 q_0$:

---

[1] H. HARTL, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. 9. 167. 1896. — [2] So z. B. E. MACH, Die Mechanik u. s. w., p. 379.

(4) $$v^2 = \frac{2gz - \frac{2}{\varrho}(p - p_0)}{1 - \frac{q^2}{q_0^2}} \quad .$$

Diese allgemeine Formel[1] liefert als speziellen Fall das TORRICELLIsche Theorem, wenn der Druck im Spiegel gleich dem in der Strahloberfläche und die Öffnung klein gegen den Spiegel ist. Ist letzteres auch der Fall, der Überdruck aber so groß, daß man die Wirkung der Schwere vernachlässigen kann, oder fällt die Schwere überhaupt weg, was stattfindet, wenn die Flüssigkeit in einen nicht mit Luft, sondern mit einer gleich schweren Flüssigkeit (z. B. ihr selbst) erfüllten Raum ausfließt, so wird

$$v^2 = \frac{2}{\varrho}(p_0 - p) \quad ;$$

die Ausflußgeschwindigkeit ist also dann der Quadratwurzel aus dem Überdruck direkt und der Quadratwurzel aus der Dichte umgekehrt proportional

Wird nicht für Erhaltung des Niveaus im Spiegel gesorgt, so hört die Erscheinung auf, stationär zu sein, und das Gefäß entleert sich allmählich, und zwar ist die Geschwindigkeit, mit der der Spiegel sinkt, also die Flüssigkeitshöhe abnimmt:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{q}{q_0} v = \frac{q}{q_0} \sqrt{\frac{2gh}{1 - \frac{q^2}{q_0^2}}} \quad ,$$

letzteres, wenn kein Überdruck vorhanden ist; die Geschwindigkeit der Entleerung ist also bei einem zylindrischen Gefäß stets der Wurzel aus der Flüssigkeitshöhe proportional. Ferner ist, wie man durch Integration findet, die zur Entleerung erforderliche Zeit das Doppelte derjenigen, in welcher bei konstant erhaltenem Niveau die gleiche Flüssigkeitsmenge ausfließen würde. Bei nicht zylindrischen Gefäßen hat man zu beachten, daß auch q_0 variabel ist, und man kann sich die Frage vorlegen, wie es sich ändern müsse, welche Gestalt also das Gefäß erhalten müsse, damit das Niveau mit konstanter Geschwindigkeit u sinke; die Antwort liegt in der Formel:

$$q_0 = q \sqrt{\frac{2gh}{u^2} + 1} \quad .$$

Hierauf kann man die Konstruktion einer Wasseruhr gründen. Solange q klein gegen q_0, verhalten sich, wie man sieht, die Querschnitte wie die Wurzeln aus den Wasserhöhen, also, wenn die Querschnitte einander ähnlich sind, die linearen Querdimensionen, z. B. bei kreisförmigen Querschnitten die Durchmesser, wie die vierten Wurzeln aus den Wasserhöhen; das Gefäß erhält dadurch eine tulpenförmige Gestalt. Man kann auch die erforderliche Abnahme des Querschnitts auf Rechnung der einen der beiden Querdimensionen allein setzen, so daß die andere konstant und der Querschnitt z. B. stets ein Rechteck bleibt; das Gefäß erhält dann die Gestalt eines durch parabolische Bögen begrenzten Troges.[2]

Von besonderen Fällen und Fragen, die sich in bezug auf die Ausflußgeschwindigkeit noch darbieten können, seien hier nur folgende kurz erwähnt:

1. Liegt die Öffnung in horizontaler Ebene, also z. B. im Boden eines Gefäßes, und sind ihre Verhältnisse im Vergleich zu Größe und Gestalt des Ge-

---

[1] W. VOIGT, Elementare Mechanik. Leipzig 1889. p. 361. — [2] F. NEUMANN, Einleitung in die theoretische Physik, herausg. von PAPE. Leipzig 1883. p. 232.

fäßes nicht besonders eigentümlich, so haben alle austretenden Fäden dieselbe Druckhöhe, also, vorbehaltlich des weiter unten zu Bemerkenden, dieselbe Geschwindigkeit. Befindet sich dagegen die Öffnung in einer Seitenwand, so haben die tiefer austretenden Fäden größere Werte von h und v, als die höher austretenden. Als mittlere Ausflußgeschwindigkeit kann man dann bei sehr kleinen Öffnungen diejenige des mittleren, d. h. aus dem Schwerpunkt der Öffnung austretenden Fadens ansehen, bei größeren Öffnungen ist dies jedoch, wie die, für jede Lage und Form der Öffnung besonders durchzuführende Rechnung zeigt, nicht mehr richtig; für einen sogen. Überfall z. B., d. h. eine rechteckige Öffnung, welche nach oben zu keinen Rand hat, sondern bis an den Spiegel reicht, ist die mittlere Ausflußgeschwindigkeit zwei Drittel von derjenigen an der unteren Kante.

2. Beim Ausfluß aus einem oben geschlossenen Gefäß entsteht infolge Auftretens eines luftleeren oder luftverdünnten Raumes ein Gegendruck, welcher den Ausfluß verlangsamt und unter Umständen sogar gänzlich verhindert; Erscheinungen, deren nähere Betrachtung in die Aeromechanik gehört (s. Artikel „Luftdruck").

3. Ausfluß aus einem Gefäß, das selbst bewegt wird. Liegt die Öffnung im Boden und bewegt sich das Gefäß gleichförmig auf- oder abwärts, so wird der Ausfluß davon nicht berührt; wohl aber, wenn eine nach oben oder unten gerichtete Beschleunigung γ vorhanden ist; es wird dann $v = \sqrt{2(g+\gamma)h}$ bezw. $v = \sqrt{2(g-\gamma)h}$; läßt man das Gefäß frei herabfallen, so wird hiernach $v = 0$, die Flüssigkeit fließt überhaupt nicht aus. Ähnlich verhält es sich bei seitlichem Ausfluß und horizontaler Bewegung. Daß eine solche, und zwar entgegengesetzt der Ausflußrichtung, bei frei beweglichem Gefäß durch Reaktionswirkung von selbst eintritt, ist schon oben angegeben worden (s. Artikel „Hydrodynamik", p. 977).

4. Befindet sich in einem Gefäß über der ausfließenden Flüssigkeit noch eine andere, so muß man deren Höhe, um die Druckhöhe zu erhalten, auf das spezifische Gewicht der ausfließenden reduzieren und zur Höhe dieser addieren. Hieraus folgt, daß in dem Moment, wo die obere Flüssigkeit auszufließen beginnt, wo man also ihre Höhe ohne Reduktion als Druckhöhe einzuführen hat, die Ausflußgeschwindigkeit plötzlich sich ändert, so daß es, entgegen dem tatsächlichen Verhalten, den Anschein gewinnt, als wäre die Ausflußgeschwindigkeit für verschiedene Flüssigkeiten verschieden.

5. Fließt eine Flüssigkeit aus einem Gefäß durch mehrere, in verschiedenem Niveau gelegene Öffnungen gleichzeitig aus, so hat man es mit verwickelten Bewegungsverhältnissen zu tun, und die Erscheinung wird sich in der Mitte halten zwischen den beiden extremen Erscheinungen, welche sich ergeben würden, wenn für jede Öffnung einmal die ganze über ihr lastende Flüssigkeit, das andere Mal nur die zwischen ihr und der nächst höheren Öffnung befindliche Flüssigkeitsschicht in Rechnung gezogen würde; bei im Vergleich zum Querschnitt des Gefäßes (des Rohres) kleinen Öffnungen wird die Erscheinung sich mehr dem ersteren, im anderen Falle mehr dem letzteren Extrem nähern.

Ausflußmenge und Kontraktion des Strahles. Aus der Ausflußgeschwindigkeit v erhält man durch Multiplikation mit der Größe q der Öffnung die „theoretische Ausflußmenge" $V = qv = q\sqrt{2gh}$. Die Beobachtungen haben indes gezeigt, daß die wirkliche Ausflußmenge geringer ist, und daß man daher, wenn k ein Bruch ist,

$$V = kqv = kq\sqrt{2gh}$$

setzen muß; k heißt der Ausflußkoeffizient. Im rohen Durchschnitt ist ungefähr $k = 0{,}62$; es variiert aber je nach der Druckhöhe, der Form und

Größe der Öffnung, der Form und Größe des Gefäßes, der Wandstärke und anderen Einflüssen zwischen sehr weiten Grenzen. So fand für runde Öffnungen WEISBACH[1]:

Durchmesser der Öffnung	Druckhöhe	k	Durchmesser der Öffnung	Druckhöhe	k
1 cm	8,7 cm	0,649	2 cm	8,7 cm	0,632
1 „	89,9 „	0,617	2 „	89,9 „	0,615

also eine Abnahme von k mit wachsender Druckhöhe und wachsender Höhe der Öffnung. Für rechteckige, 20 cm breite Öffnungen in der Seitenwand fanden PONCELET und LESBROS für verschiedene Druckhöhen h und Öffnungshöhen a in Zentimeter:

h	$a =$ 1	2	3	5	10	20
1	0,705	0,685	—	—	0,600	0,572
10	0,666	0,654	0,637	0,630	0,611	0,592
100	0,632	0,633	0,628	0,626	0,615	0,605
200	0.611	0,612	0,612	0,613	0,607	0,601
300	0,609	0,610	0,608	0,606	0,603	0,601

Mit abnehmender Höhe der Öffnung nimmt also k zu, dagegen verhält es sich den Druckhöhen gegenüber verschieden: bei niedrigen Öffnungen nimmt k mit wachsendem Drucke ab, bei hohen Öffnungen zu.

Hier ist auch anzuführen, daß die Ausflußmenge von der Temperatur abhängt. Nach den Versuchen von EMERY, die ISHERWOOD[2] mitgeteilt hat, nimmt die Geschwindigkeit (auf gleiche Volumina berechnet), um 12% zwischen 0° und 100° zu; nach UNWIN[3] ist der Einfluß viel kleiner und unter Umständen überhaupt nicht vorhanden.

Aus der großen Zahl der neueren Messungen kann nur das Wichtigste herausgegriffen werden.

Sehr sorgfältige und bedeutsame Versuche hat namentlich BAZIN[4] angestellt und immer weiter vervollkommnet und ausgedehnt. Es wurden quadratische, kreisförmige und rechteckige Öffnungen benutzt, und zwar sowohl in horizontaler wie in vertikaler Lage. Als Ausflußkoeffizient ergab sich:

für das Quadrat 0,607
für den Kreis 0,598
für das Rechteck (Hauptrichtung) . 0,627

Unabhängig hiervon wurde der Strahlquerschnitt in einer der vertikalen Öffnungsdimension gleichen Tiefe unter der Öffnung gemessen und sein Verhältnis zum Öffnungsquerschnitt zu 0,600 gefunden. Aus beiden Zahlen wurden nunmehr die Geschwindigkeiten abgeleitet und gefunden, daß die Geschwindigkeit im Innern des kontrahierten Strahles die dem herrschenden Drucke entsprechende bei vertikaler Öffnung um einige Prozente übersteigt, bei horizontaler dagegen eher etwas hinter ihr zurückbleibt. Ferner wurden mittels eines der PITOT-DARCYschen Röhre (p. 973) ähnlichen Apparats die Geschwindigkeiten in den verschiedenen Punkten eines Querschnitts ermittelt. Beim horizontalen Kreise ist in seiner eigenen Ebene das Minimum im Zentrum und zwar $0{,}62\sqrt{2gh}$, weiter-

[1] Über diese und die weitere Literatur s. u. A.: J. WEISBACH, Experimentelle Hydraulik, u. Ingenieur- u. Maschinenmechanik **1**. — [2] ISHERWOOD, J. Frankl. Inst. 1878. — [3] UNWIN, Phil. Mag. (5) **6**. 281. 1878. — [4] BAZIN, in mehreren Bänden des C. R., zuletzt **118**. 1031. 1894.

hin gleichen sich die Geschwindigkeiten rasch aus und sind schon in einem dem Kreisradius gleichen Abstand nahezu gleich. Bei vertikaler Öffnung liegt das Minimum etwas über dem Zentrum, und es beträgt beim Kreise 0,625, beim Quadrat 0,64, beim Rechteck (ohne seitliche Kontraktion) 0,69 von $\sqrt{2gh}$; weiterhin findet ein ähnlicher, aber doch nicht so vollständiger Ausgleich statt.

PARENTY[1] stellte seine Versuche, um die Verhältnisse bei Flüssigkeiten mit denen bei Gasen vergleichbar zu machen, derart an, daß die Ausflußöffnungen untergetaucht waren, der Ausfluß also in Flüssigkeit erfolgte; es ergab sich eine große Regelmäßigkeit in den Werten des Koeffizienten, auch zeigte sich keine wesentliche Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

In sehr großem Maßstabe sind die Messungen von FARMER[2] gehalten; es diente zu ihnen ein Wasserbehälter von 28 Fuß Höhe und 25 Quadratfuß Querschnitt, und es wurden besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen, um Strömungen und andere Fehlerquellen zu beseitigen; die Größe der Öffnung betrug, bei sehr verschiedener Form derselben, stets 0,19635 Quadratzoll ($= \frac{1}{16}\pi$). Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Druckhöhe (Fuß)	Kreis	Quadrat		Rechteck 4:1	
		liegend	stehend	hoch	breit
1	0,6199	0,6267	0,6276	0,6419	0,6430
2	6131	6204	6227	6335	6355
4	6081	6162	6177	6281	6293
6	6073	6137	6156	6255	6266
8	6056	6127	6138	6234	6252
10	6050	6116	6132	6224	6240
12	6040	6109	6123	6217	6230
14	6038	6104	6118	6207	6222
16	6032	6099	6113	6203	6215
18	6031	6096	6110	6200	6212
20	6029	6094	6108	6198	6210

Druckhöhe (Fuß)	Rechteck 16:1		Dreieck
	hoch	breit	
1	0,6633	0,6644	0,6359
2	6503	6510	6280
4	6409	6415	6228
6	6368	6372	6202
8	6342	6346	6189
10	6324	6327	6183
12	6311	6314	6177
14	6304	6304	6176
16	6301	6298	6171
18	6299	6293	6163
20	6291	6285	6170

Wie man sieht, besteht eine ganz gesetzmäßige Abhängigkeit des Koeffizienten von der Druckhöhe und der Form der Öffnung: mit wachsender Druckhöhe nimmt er stetig ab, wobei allerdings die größte Abnahme auf die kleinen Drucke entfällt; für den Kreis ist er am kleinsten, für das Quadrat größer, für das Dreieck noch größer und am größten für den Spalt (langes Rechteck) zwischen liegendem und stehendem Quadrat sowie zwischen breitem und hohem Rechteck ist kein wesentlicher Unterschied.

---

[1] H. PARENTY, C. R. 119. 419. 1894. — [2] J. T. FARMER, Proc. Roy. Scc. Canada (2) 2. [3] 45. 1896.

Theoretisches. Das Verständnis für die angegebene Erscheinung gewinnt man zunächst schon aus der Untersuchung der Gestalt des ausfließenden Strahles in der Nähe der Öffnung. Daß der Strahl in der ganzen Länge seines zusammenhängenden Stückes nicht von genau zylindrischer Gestalt sein kann, sondern sich von oben nach unten zusammenziehen muß, folgt schon daraus, daß wie beim freien Falle die Geschwindigkeit wächst, also der Querschnitt kleiner und kleiner werden muß; betrachtet man jedoch nur ein kurzes Stück des Strahles unmittelbar unter der Öffnung, so müßte diese Zusammenschnürung eine sehr geringe sein. Tatsächlich ist sie aber eine beträchtliche, und zwar ist der sogen. „kontrahierte Querschnitt", d. h. derjenige, unterhalb dessen eine wesentliche Kontraktion nicht mehr stattfindet, nur etwa 0,62 mal so groß wie der Querschnitt der Öffnung, das Verhältnis, der sogen. „Kontraktionskoeffizient" ε ist im übrigen in derselben Weise von den Umständen abhängig wie k. Man wird also schließen, daß sich k aus den beiden Crößen ε und φ (s. oben) zusammensetzt, in Formel $k = \varepsilon\varphi$, und da φ nicht erheblich von 1 abweicht, sind k und ε ziemlich identisch; in der Tat sind zahlreiche Werte von k durch Messungen von ε ermittelt worden.

Die Ursache der starken, unter dem Namen „Contractio venae" berühmt gewordenen Zusammenziehung des Strahles unmittelbar unter der Öffnung ist naheliegend. Die Bewegung der Teilchen im Gefäß ist keine ausschließlich vertikal nach unten bezw. (wenn die Öffnung eine seitliche ist) senkrecht gegen die Öffnung zu gerichtete, es drängen sich vielmehr von allen Seiten die Teilchen gegeneinander, gewinnen so auch seitliche Geschwindigkeiten und behalten diese auch nach dem Austritt aus dem Gefäß noch so lange bei, bis sie sich gegenseitig vernichtet haben.

Zur theoretischen Ableitung von ε bezw. k selbst sind verschiedene Versuche gemacht worden. Der älteste von ihnen, der zu dem Wert $\varepsilon = 1/\sqrt{2} = 0{,}707$ führt, rührt von D. BERNOULLI, ein anderer von BAYER[1] her. Letzterer nimmt Zeit an, daß diejenigen Teilchen im Innern des Gefäßes, welche zu einer bestimmten auf einer um den Mittelpunkt der Öffnung beschriebenen Halbkugel liegen, diese Eigenschaft zunächst auch noch bei ihrer Annäherung an die Öffnung beibehalten, und daß sich demgemäß ihre Geschwindigkeiten verhalten umgekeht wie die Quadrate der Entfernungen von der Öffnung; in der Nähe der Öffnung jedoch nimmt die axiale Komponente der radialen Geschwindigkeit immer mehr zu, die transversale immer mehr ab, bis schließlich, nämlich im kontrahierten Querschnitt, nur noch erstere übrig ist. BAYER findet auf diese Weise $\varepsilon = (\pi/4)^2 = 0{,}617$, in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen; ferner wird das Verhältnis der axialen zur transversalen Geschwindigkeit in der Öffnung $(4/\pi)^2 - 1$, der Grenzwinkel etwa 58^0 und der Abstand des kontrahierten Querschnitts von der Öffnung gleich deren Radius.

Zu etwas anderen Ergebnissen kommt GAUKLER.[2] Für einen unendlich langen Spalt zwischen zwei gegen die Vertikale um je ϑ^0 geneigten Ebenen findet er

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left(\frac{\vartheta}{\sin\vartheta} + \cos\vartheta\right) \quad , \tag{5}$$

also für einen Spalt in horizontaler Wand $\varepsilon = \pi/4$. Denkt man sich nun eine quadratische Öffnung als Durchschnitt zweier derartiger Spalte, so findet man für sie $\varepsilon = (\pi/4)^2 = 0{,}617$, also wie BAYER für eine kreisförmige Öffnung; für eine solche wird dagegen hier $\varepsilon = 2/3$.

Die Ideen von BAYER sind in neuerer Zeit von BOUSSINESQ[3] und ST. VENANT[4]

[1] BAYER, CRELLES Journ. für Baukunst. **25**; C. R. **26**. 1848. — [2] GAUKLER, Mém. prés à l'Ac. d. Sc. de Paris. T. 10. — [3] J. BOUSSINESQ, C. R. **70**. 33. 117. 1279. 1870. — [4] ST. VENANT, C. R. **94**. 904. 1004. 1139. 1882. — ST. VENANT u. FLAMANT, C. R. **97**. 1027. 1105. 1883.

mathematisch formuliert worden. Das Geschwindigkeitspotential φ hat, wenn man sich das Gefäß zunächst seitlich unbegrenzt vorstellt, folgenden Bedingungen zu genügen: 1. allgemein $\Delta\varphi = 0$; 2. für kleine punktförmige Öffnungen in endlichem Abstand von der Öffnung $\partial\varphi/\partial r$ proportional mit $1/r^2$, also φ selbst mit $1/r$; 3. für $z = 0$ (Boden, in dem die Öffnung sich befinde): $\partial\varphi/\partial z = 0$, außer für die Öffnung selbst, wo $\partial\varphi/\partial z$ gleich einer Funktion $F(x,y)$ ist. Die Lösung ist nach BOUSSINESQ

(6) $$\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{F(x, y)\,d\xi\,d\eta}{\sqrt{z^2 + (x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}} \quad .$$

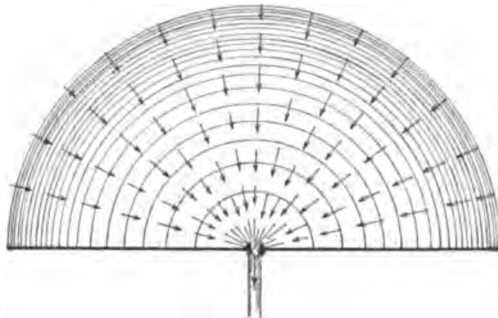
Eine flüssige Halbkugel im Gefäße (Radius a) bleibt Halbkugel; aber nachdem der Bruchteil m der von ihr umgrenzten Flüssigkeit ausgeflossen ist, hat sie nur noch den Radius

$$r = a\sqrt[3]{1 - m} \quad ,$$

z. B. für $a = 64$ mm:

$m =$ 0	2/64	4/64	6/64	....	56/64	60/64	63/64	1
$r =$ 64	63,3	62,6	61,9	....	32	25,4	16	0 ;

die Abnahme erfolgt also anfangs sehr langsam und dann immer schneller (Figur 349). Eine ursprünglich horizontale Gerade verwandelt sich nach und nach in immer stärker nach unten ausgebauchte Kurven, welche die gegebene Gerade beiderseits zu Asymptoten haben (s. weiter unten Figur 350). Sind mehrere kleine Öffnungen vorhanden, so kann man das Prinzip der Superposition anwenden und dieses dann auch auf den Fall einer größeren Öffnung ausdehnen, wobei man jedoch mit Vorsicht operieren muß. Um schließlich zu dem Fall eines seitlich begrenzten Gefäßes zu gelangen, kann man sich der sogen. Bildermethode bedienen; allerdings erhält man dadurch nur ebene Grenzwände, aber vom Sechseck kann man leicht zum Kreis, d. h. zum zylindrischen Gefäß übergehen.

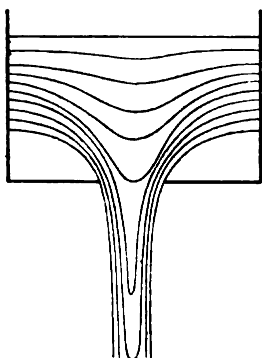


Figur 349.

Stromlinien im Gefäß. Um die Bahnen der Flüssigkeitsteilchen im Gefäß und dann weiter bis zum kontrahierten Querschnitt beobachtend zu verfolgen, kann man, wie von verschiedenen Seiten geschehen ist, feste oder flüssige, durch Farbe oder sonst sich bemerklich machende Körperchen (s. oben) in der Flüssigkeit suspendieren und findet dann die obigen Vorstellungen bestätigt. Noch bequemer einerseits und interessanter andererseits, wenn auch nicht streng hierher gehörig, ist jedoch ein von TRESCA[1] ersonnenes und später auch von OBERMAYER[2] u. A. benutztes Verfahren, von dem schon auf p. 879 die Rede war, und das hier kurz rekapituliert werden möge. Die Fähigkeit zu fließen, ist nämlich zwar bei kleinen Drucken auf Flüssigkeiten beschränkt; durch Anwendung größerer Drucke kann man jedoch auch weichere feste Stoffe, wie Ton, Lehm, Eis u. s. w., kurz sogen. plastische Körper, und bei genügend gesteigertem Drucke

[1] H. TRESCA, C. R. **59.** 754. 1864; **60.** 398. 1865; **64.** 809. 1867. — [2] A. v. OBERMAYER, Wien. Ber. (2) **58.** 737. 1869.

selbst Metalle zum Fließen zwingen. Füllt man nun ein zylindrisches Gefäß, dessen Boden eine Öffnung hat, mit einer Anzahl übereinander geschichteter Scheiben aus einem derartigen Stoffe, und läßt man mittels einer hydraulischen Presse einen starken Druck (etwa 10000 Kilo für Ton u. s. w., 100000 für Metalle) auf die oberste Scheibe wirken, so sieht man die Masse in Gestalt eines festen, unter der Öffnung sich zusammenziehenden, weiterhin zylindrischen Strahles austreten, und beim Zerschneiden desselben sieht man, daß er sich aus lauter ineinander gesteckten Röhren zusammensetzt, deren jede einer ursprünglichen Scheibe entspricht, und die sich unten sukzessive schließen (Figur 350); bei einem Eisstrahl kann man dies, da er durchsichtig ist, sogar von außen sehen.



Figur 350.

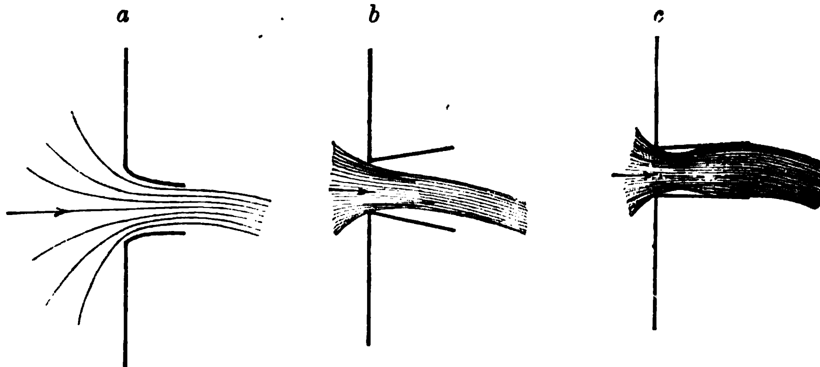
Aus der angestellten Betrachtung ist noch eine besondere Folgerung zu ziehen: die Oberfläche des Wassers kann nämlich nicht eben bleiben, sondern es muß über der Öffnung oder den Öffnungen Trichterbildung eintreten; bei langsamem Abfluß wird der Trichter durch Zuströmen von den Seiten in der Bildung unterdrückt werden, bei raschem Abfluß wird es zu ausgeprägter Trichterbildung kommen, und zu dieser wird, außer wenn vollkommene peripherische Symmetrie herrscht, auch noch Wirbelbildung hinzutreten; dadurch aber wird der Abfluß seinerseits in mancher Hinsicht modifiziert werden, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann.

Ein besonderes Verfahren zum Studium des Abflusses hat TUMLIRZ[1] angewandt. In das parallelepipediische Gefäß von 50 cm Höhe, 31 cm Breite, 9,4 cm Dicke und 0,143 cm Durchmesser der kreisförmigen Öffnung wurde in 20 cm Höhe über dem Boden ein es der Mitte nach halbierender Bügel mit sieben Näpfchen gebracht, die kleine Stückchen von Anilinviolett enthielten, und aus denen sich bei Ausschluß der fremden Einflüsse senkrechte Fäden ganz langsam (bis zu $^1/_2$ Stunde) dem Boden nähern. Öffnet man nun kurz vorher das bisher verschlossene Loch, so biegen die Fäden nach der Öffnung zu um, erreichen einen Inflexionspunkt und dann die Öffnung selbst, man kann den Vorgang photographieren und das Photogramm ausmessen. Dabei zeigte sich, daß nur der Kreis von 1,85 cm die Fäden senkrecht schneidet, woraus folgt, daß die Geschwindigkeit der Fäden nicht gleich ist, sondern mit der Neigung gegen die Vertikale wächst; zwischen 0 und 35° ist sie im Mittel schon 7,7, zwischen 35 und 63° schon 10,9, zwischen 63 und 84° schon 18,1 mal so groß wie die des vertikalen Axialfadens; die betreffenden absoluten Zahlen waren 0,00893; 0,07; 0,10; 0,16 cm/sec; die Kleinheit dieser Zahlen zeigt, wie heikel alle derartigen Versuche sind; inwieweit die Anilinfäden wirklich die Stromlinien sind und inwieweit sie die Erscheinung modifizieren, bleibt freilich zweifelhaft. Immerhin sieht man, in welchem Sinne die Figur 349 abzuändern ist, um den wirklichen Verhältnissen zu entsprechen.

Ansatzröhren. Zur weiteren Bestätigung der obigen Anschauungen über den Ausfluß kann auch die Untersuchung des Einflusses dienen, den an die Öffnung angesetzte Ränder und Ansatzröhren auf die Ausflußmenge ausüben. Am einfachsten verhält es sich, wenn die Wand derartig nach außen umgebogen ist, daß die Ränder der Öffnung sich wie in Figur 351 *a* der Gestalt des Strahles gerade anschmiegen; versteht man dann unter q die Größe der wirklichen Austrittsöffnung, so findet man, entsprechend dem Umstand, daß hier schon alle Teilchen nur noch die axiale Geschwindigkeit haben, $k = 1$ und $V = q\sqrt{2gh}$.

[1] O. TUMLIRZ, Wien. Ber. (2 a) **105.** 1024. 1896.

Unter Umständen, die hier nicht näher erörtert werden sollen, kann man sogar k über 1 hinaus steigern, d. h. eine größere als die theoretische Ausflußmenge erzielen. Bei den meisten Formen der Ränder und Ansatzröhren findet jedoch nur eine partielle Steigerung von k auf einen Wert zwischen 0,62 und 1 statt und auch dies nur dann, wenn der Strahl nicht schon in diesem Rohre eine freie Oberfläche hat (Figur 351 *b*), sondern an dasselbe sich anschmiegt (Figur 351 *c*).



Figur 351.

Ob das eine oder das andere eintritt, hängt einmal davon ab, ob das Ansatzrohr zylindrisch, konvergent konisch oder divergent konisch ist, sodann davon, wie leicht die Flüssigkeit die Ränder benetzt, und endlich von der Druckhöhe: bei großer Druckhöhe ist der Strahl frei, bei kleiner anhängend, während es bei mittleren Drucken zweifelhaft bleibt und ein kleines Hindernis genügend ist, um ihn anhängend, ein schwacher Stoß, um ihn frei zu machen. Bei freiem Strahl bleibt k unverändert, wie zu erwarten. Bei anhängendem fand z. B. Bidone für eine quadratische Öffnung, die er durch kleine Seitenwände begrenzte:

Seitenwände .	0	1	2	3	4
k	0,619	0,639	0,662	0,694	0,820 .

Bei Anbringung einer kurzen zylindrischen Ansatzröhre fand Daniel Bernouilli $k = 0,81$, und für konische Ansatzröhren fand Weisbach bei verschiedenen Konvergenzwinkeln mit der Achse:

Winkel . . .	0^0	$22^1/_2{}^0$	45^0	$67^1/_2{}^0$	90^0
k	0,966	0,902	0,753	0,684	0,632 ;

einen noch kleineren Wert, nämlich 0,541, lieferte ein kurzes, nach innen gekehrtes Rohr.

Von den zahlreichen neueren Versuchen über Ansatzröhren muß es genügen, zwei anzuführen. Bei seinen schon erwähnten Versuchen unter Wasser fand Parenty[1] bei konischem Ansatzrohr Koeffizienten, die alle etwas größer als eins waren, im Mittel etwa 1,028; eine einfache theoretische Betrachtung liefert für die günstigste Konizität, nämlich eine solche von 18^0, sogar noch den etwas größeren Wert von 1,037. — Schoentjes[2] benutzte bei seinen Versuchen 22 verschiedene Ansatzröhren, alle gleich lang, dagegen von verschiedener Konizität; auch der Druck wurde in weiten Grenzen variiert. Die hauptsächlichen, durch graphische Darstellung veranschaulichten Resultate sind folgende: 1. die Druckhöhe hat keinen wesentlichen Einfluß; 2. die Konizität hat zwischen 24 und 7^0 ebenfalls keinen merklichen Einfluß, der Ausflußkoeffizient ist hier im Mittel 0,941; von

[1] H. Parenty, a. a. O. — [2] H. Schoentjes, Ann. Ass. Ing. Gand **16**. 1893.

7 bis 0^0 nimmt er dagegen rasch bis auf 0,840 ab. Weshalb diese Zahl von der sonst angenommenen so stark abweicht, wird nicht gesagt.[1]

Weiteres zur Theorie. In neuerer Zeit ist BOUSSINESQ[2] nochmals auf die Theorie des Ausflusses, insbesondere der Strahlkontraktion, zurückgekommen und hat sie etwas anders als früher behandelt. Er wählt nämlich für die Ausflußmenge durch die einzelnen Flächenelemente der Öffnung eine algebraische Funktion der Koordinaten und bestimmt mit Hilfe von vier Bedingungen, die freilich zum Teil der Erfahrung entnommen sind, deren Parameter. Am einfachsten wird die Rechnung da, wo eine einzige Koordinate genügt, also für kreisförmige und für länglich rechteckige Öffnung: hier liefert die Theorie eine gute Übereinstimmung mit den BAZINschen Zahlen für den Ausflußkoeffizienten als solchen. Im einzelnen wird für den Kreis die Ausflußmenge für die Flächeneinheit:

$$A = v_0 (0,632 + 12,2329\, s^5) \cdot (1 - s) \quad ,$$

wo v die nach früherem zu berechnende Randgeschwindigkeit, R der Radius der Öffnung, r der Radiusvektor des betreffenden Elements und $s = r^2/R^2$ ist; durch Integration ergibt sich als Ausflußkoeffizient 0,607. Interessant ist, daß A vom Zentrum aus zunächst abnimmt, von $r = 0,6075\, R$ an wieder zunimmt und von $r = 0,90205\, R$ an wieder abnimmt, um dann sehr rasch auf null zu sinken; in der Mitte ist es 0,632, an der ersten kritischen Stelle 0,451, an der zweiten 0,931 von v_0. Die Ursache für den Zeichenwechsel des Differentialquotienten liegt offenbar in dem Gegensatz und der Zusammenwirkung der drei Einflüsse (Änderung der Geschwindigkeit, zunehmende Neigung der Fäden und Zentrifugalkräfte). — Ganz entsprechend für das Rechteck:

$$A = v_0 (0,690 + 7,9272\, s^4) \cdot (1 - s) \quad ,$$

wo jetzt $s = b^2/B^2$ und $2B$ die Breite der Öffnung ist. Hier wird der Ausflußkoffizient gleich 0,62; und A nimmt ab bis $b = 0,57826\, B$, dann zu bis $b = 0,8720\, B$ und dann ab bis null; die drei kritischen Werte sind 0,690; 0,5252; 0,8003 von v_0.

Für eine bestimmte Gefäßform ist es SHARPE[3] gelungen, die analytischen Bedingungen zu erfüllen, nämlich zu erreichen, daß die beiden Wertsysteme der Geschwindigkeit, das innere und das äußere, in der Öffnung identisch werden, und zwar sowohl für die horizontale wie für die vertikale Komponente für sich, daß oben im Gefäß die Geschwindigkeit sehr klein wird, und daß bis auf eine beliebig klein zu machende Größe im ausfließenden Strahle das TORRICELLIsche Theorem erfüllt sei. Dabei bleiben noch gewisse Zahlengrößen innerhalb bestimmter Grenzen unbestimmt, und das gibt verschiedene Varianten der Gefäßform. Eine solche Form ist die eines Zylinders, der sich nach unten in einen langen, dünnen Hals fortsetzt, der in den Rand der Öffnung mündet.

Auf sehr einfacher Grundlage baut HERMANEK[4] seine Theorie auf, nämlich auf dem Prinzip der Gleichheit von Aktion und Reaktion, d. h. er setzt die Gegenwirkung des Strahles gleich der Wirkung der inneren Flüssigkeit auf die Öffnung. Obgleich dabei die eigentliche Theorie umgangen wird, sind doch die Resultate hübsch genug, um eine kurze Wiedergabe der Arbeit zu rechtfertigen. Soweit die Stromfäden parallel sind, ist die Aktion statischen Anteils $A_s = \varrho g h$,

[1] Reichhaltige Angaben mit Literatur, betreffend das Problem des Ausflußkoeffizienten, den Einfluß verschiedener Ansatzröhren u. s. w. findet man u. a. in dem Artikel „Hydraulik" der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, von PH. FORCHHEIMER; einige der prinzipiell wichtigsten Messungen, z. B. die von BAZIN, fehlen dort freilich. — [2] J. BOUSSINESQ, C. R. **114.** 704. 807. 868. 1892. — [3] H. J. SHARPE, Proc. Cambr. Phil. Soc. **7.** 111. 1890; **7.** (5) 264. 1892. — [4] J. HERMANEK, Wien. Ber. (2a) **112.** 879. 1903.

dynamischen Anteils $A_d = \varrho q v^2/2g$, also ebenfalls $\varrho q h$, andererseits die Reaktion $2 \varrho q h$, das Prinzip liefert also eine Identität. Bei nicht parallelen Fäden aber ist ein Faktor k einzuführen, nämlich das Verhältnis q'/q, wo q' derjenige Querschnitt ist, den die Mündung haben müßte, damit bei parallelen Fäden die Menge $kq\sqrt{2gh}$ abfließt. Der wirkliche Querschnitt q'' des Strahles nach erreichtem Parallelismus ist dann, wenn d sein Abstand von q ist: $q'' = q'/\sqrt{1+(d/h)}$. Schließlich wird $R = 2\varrho q''(h+d)$. Nun ist der Winkel φ einzuführen zwischen v und der Mündungsnormalen, und es ist der Mittelwert von $h_v = (v^2/2g)\cos^2\varphi$ für alle Werte dieses Winkels zwischen 0 und 90° zu bilden:

$$h_v = \frac{\int \cos^2\varphi \, dq}{q} \cdot h \quad , \qquad \nu = \frac{h_v}{h} = \frac{\int \cos^2\varphi \, dq}{q} \quad .$$

Die mittlere Geschwindigkeit ist hiernach bestimmt durch eine auf den möglichen Richtungen normale Fläche, die Normalfläche genannt wird. Der Ausflußkoeffizient selbst wird schließlich

$$k = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{h_v}{h}\right) = \frac{1}{2}(1+\nu) \quad .$$

Als erstes Beispiel dient die kreisförmige Öffnung; hier wird die Normalfläche eine Kugelfläche, speziell bei ausgedehnter ebener Wand gerade eine Halbkugel; schließlich wird in ebener horizontaler Wand $k = \frac{2}{3}$, dagegen in einer unter dem Winkel φ_0 gegen die Strahlachse laufenden Wand:

$$k = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{1-\cos\varphi_0^3}{1+\cos\varphi_0}\right) \quad ,$$

z. B. für

$\varphi_0 = 0$	30	60	90	120	150	180
$k = 1$	0,94	0,79	0,67	0,60	0,53	0,50

(letzterer Wert für ein tief in das Gefäß hineingehendes Rohr). Zweitens für das Quadrat wird ebenfalls $k = \frac{2}{3}$, für den Spalt $\frac{3}{4}$, für die anderen Rechtecke dazwischenliegend; bei geneigter Wand

$$k = \frac{3}{4}\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{\sin 2\varphi_0}{2\varphi_0}\right) \quad .$$

Weiter werden die Fälle partieller und unvollkommener Kontraktion behandelt und schließlich zu Öffnungen in vertikaler Wand übergegangen; beim Kreis ergibt sich hier der alte Wert von k und außerdem die Strahlneigung gegen die Horizontale zu

$$\psi = \operatorname{arctg}\left(\frac{3}{16}\,\frac{r}{h}\right) \quad .$$

Die meisten der erhaltenen Resultate stimmen mit den Versuchsergebnissen gut überein.

Übrigens sei bemerkt, daß schon VOIGT[1] elementare Betrachtungen über den Reaktionsdruck bei ausfließenden Strahlen angestellt und zur Ableitung des Grundgesetzes des Ausflusses benutzt hat.

Nur eben hingewiesen werden kann auf ein Spezialproblem, das KOBALD[2] theoretisch und experimentell behandelt hat, betreffend den Abfluß von Flüssigkeit aus einem Gefäß, in dessen eine Wand ein nahe benachbartes Plattenpaar,

[1] W. VOIGT, Elementare Mechanik. Leipzig 1889. p. 364. — [2] E. KOBALD, Wien. Ber. **96**. (2) 592. 1887.

unten verkittet, an den anderen drei Seiten offen, senkrecht eingesetzt ist, so daß sich im stationären Zustand eine Depressionskurve ausbildet; erwähnt sei — als wichtig für die Frage der Ergiebigkeit von engen Spalten — daß die Ausflußmenge mit dem Kubus des Plattenabstands umgekehrt proportional ist.

Diskontinuierliche Flüssigkeitsbewegungen: Theorie der Strahlbildung. Die Theorie der Flüssigkeitsstrahlen hat vor allen Dingen die auffallende Tatsache verständlich zu machen, daß, obgleich die Differentialgleichungen der Flüssigkeitsbewegung im allgemeinen dieselben sind, wie diejenigen der Wärmebewegung und der Elektrizitätsbewegung, dennoch beim Austreten in einen weiteren Raum entgegengesetzte Erscheinungen auftreten, insofern nämlich Wärme und Elektrizität sich in der Regel ausbreiten, eine Flüssigkeit dagegen einen Strahl bildet. Das Charakteristische der letzteren Erscheinung ist die Diskontinuität der Geschwindigkeit; an der Oberfläche des Strahles gleitet eine Schicht mit endlicher Geschwindigkeit an der benachbarten, ruhenden vorüber, oder, allgemeiner gesagt, diese beiden Schichten gleiten mit endlicher relativer Geschwindigkeit aneinander vorbei. Daß eine derartige Unstetigkeit der Bewegung entstehen kann, und zwar ohne daß unstetige Kräfte wirken, liegt an dem Umstande, daß gemäß der Gleichung

$$p = c - \frac{\varrho}{2}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right] \tag{7}$$

mit zunehmender Geschwindigkeit der Druck abnimmt, bis er schließlich bei einem von c, also von den äußeren Bedingungen abhängigen Werte negativ wird. Wenn dies eintritt, oder (in Anbetracht der Kohäsion einer wirklichen Flüssigkeit) spätestens wenn der Druck einen gewissen negativen Wert überschreitet, zerreißt die Flüssigkeit, und es bildet sich eine Trennungsfläche der beschriebenen Art. Von diesem Gedanken ausgehend war v. HELMHOLTZ[1] der Erste, welcher das Problem in Angriff nahm. Die von ihm begründete, von KIRCHHOFF[2], Lord RAYLEIGH[3], VOIGT[4], BOBYLEFF[5] u. A. fortgeführte Methode macht außer den Voraussetzungen, die der Gleichung (7) zugrunde liegen, nämlich daß 1. die Flüssigkeit eine ideale, 2. die Bewegung stationär ist, 3. ein Geschwindigkeitspotential φ existiert, 4. keine Kräfte, auch nicht die Schwere, wirken, noch die beiden weiteren, daß 5. die Dichte $\varrho = 1$ und 6. φ nur von x und y abhängig sei, die Bewegung also überall parallel zu einer Ebene und in allen diesen Ebenen in gleicher Weise erfolge, so daß man nur die Bewegung in e i n e r dieser Ebenen zu untersuchen braucht. Die Gleichung (7) und die Kontinuitätsgleichung werden dann einfacher

$$p = c - \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2\right] \quad , \tag{8}$$

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} = 0 \quad , \tag{9}$$

und sie werden ergänzt durch die Grenzbedingungen, daß die festen Grenzen Stromlinien seien, die freien Grenzen ebenfalls Stromlinien, zugleich aber Linien gleichen Druckes, also auch gleicher Geschwindigkeit, etwa $v = 1$, seien; endlich finde, gewissermaßen als Ersatz für die fehlenden Kräfte, in gewissen Linien der betrachteten Ebene ein Einströmen bezw. Ausströmen von Flüssigkeit statt. Eigentlich müßte man nun, um das Problem zu lösen, die festen Wände, d. h. die Gestalt des Gefäßes als gegeben betrachten und daraus die freien Grenzen,

---

[1] H. v. HELMHOLTZ, Berl. Mon.-Ber. 1868. p. 215; Ges. Abh. **1.** 146. — [2] G. KIRCHHOFF, CRELLES Journ. **70.** 289; Ges. Abh. p. 416. — [3] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **2.** 441. 1876. — [4] W. VOIGT, Gött. Nachr. 1885. p. 285. — [5] J. BOBYLEFF, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **13.** 63. 1881; Beibl. 1882. p. 163.

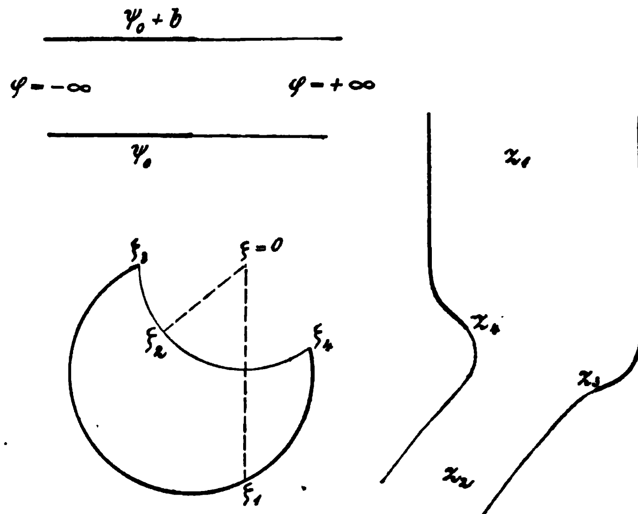
d. h. die Gestalt des Strahles und die Ausströmung berechnen. Der methodischen Schwierigkeiten halber muß man jedoch anders verfahren, gar nichts als gegeben betrachten, mögliche Fälle aufsuchen und dann zusehen, welchen konkreten Verhältnissen, d. h. welcher Gestalt des Gefäßes, welcher Einströmung, welcher Gestalt des Strahles und welcher Ausströmung sie entsprechen.

Die Methode beruht auf der Einführung komplexer Größen und der sogen. konformen oder in den kleinsten Teilen ähnlichen Abbildung. Setzt man $\sqrt{-1} = i$, ferner

$$z = x + iy \quad , \quad w = \varphi + i\psi \quad , \quad \frac{dz}{dw} = \zeta = \xi + i\eta = \varrho(\cos\vartheta + i\sin\vartheta) \quad ,$$

betrachtet man x und y, φ und ψ, ξ und η bezw. als rechtwinklige Koordinaten in der z-Ebene, w-Ebene, ζ-Ebene, und bestimmt man w als Funktion von z den gegebenen Bedingungen gemäß — der Gleichung (9) genügt jede Funktion von z —, so hat man in φ ein mögliches Geschwindigkeitspotential, in den Linien $\psi =$ const die zugehörigen Stromlinien, die z-Ebene, ζ-Ebene und w-Ebene sind konform aufeinander abgebildet, der Radiusvektor ϱ stellt die Richtung und den reziproken Wert der Geschwindigkeit dar, so daß an den freien Grenzen $\varrho = 1$ ist, und wenn man in der w-Ebene bestimmte Linien willkürlich wählt, erhält man in den entsprechenden z-Linien die festen und freien Grenzen der Flüssigkeit; das ζ-Gebiet dient dabei zur Vermittelung, und es kann in demselben, wie die Theorie der konformen Abbildung lehrt, noch eine gewisse Anzahl von Punkten beliebig zugeordnet werden.

Erster Fall. Das w-Gebiet sei begrenzt durch die Linien $\psi = \psi_0$ und $\psi = \psi_0 + b$, $\varphi = -\infty$ und $\varphi = +\infty$, sei also ein gerader und unendlich langer Streifen von der Breite b. Ein solcher Streifen ist ein spezieller Fall einer von zwei Kreisbögen begrenzten Sichel, und es kann auch im ζ-Gebiet eine Sichel gewählt werden; es werde die gewählt, welche von dem Kreisbogen $\varrho = 1$ und einem zweiten, nach der Seite von $\varrho > 1$ gelegenen begrenzt ist. Es können dann w und ζ als einwertige Funktionen voneinander bestimmt und dabei noch drei Punkte der Begrenzungen beider Gebiete willkürlich zugeordnet werden; dem Punkte $\varphi = +\infty$ entspreche der Punkt ζ_2 auf dem Kreisbogen $\varrho = 1$, dem Punkte $\varphi = -\infty$ der Punkt ζ_1 auf dem anderen Kreisbogen, das dritte Punktpaar bleibe noch unbestimmt. Ohne auf die Gleichung zwischen w und ζ näher einzugehen, kann man dann schon durch Diskussion der Bedingungen die Gestaltung des z-Gebiets in großen Zügen feststellen (Figur 352). Dem schwachen Kreisbogen $\varrho = 1$ werden notwendig die Strahlgrenzen, dem anderen die Gefäßwände, also den Spitzen ζ_3 und ζ_4 der Sichel die Ränder z_3 und z_4



Figur 352.

der Ausflußöffnung entsprechen; im oberen Teile des Gefäßes wird die Bewegung die Richtung des vom ζ-Nullpunkt nach ζ_1 gezogenen, im unteren Teile des Strahles die Richtung des nach ζ_2 gezogenen Radiusvektors haben, woraus für Gefäß und Strahl selbst analoge Begrenzungen folgen; die Gefäßränder selbst werden Inflexionspunkte. Da die Abbildung in den kleinsten Teilen ähnlich, das Vergrößerungsverhältnis ϱ und an der Strahloberfläche $\varrho = 1$ ist, wird der untere Teil des Strahles sogar ein kongruentes Bild des entsprechenden Teiles des w-Streifens, also die Strahlbreite b sein, während sie an der Öffnung größer ist; es tritt also eine Kontraktion ein.

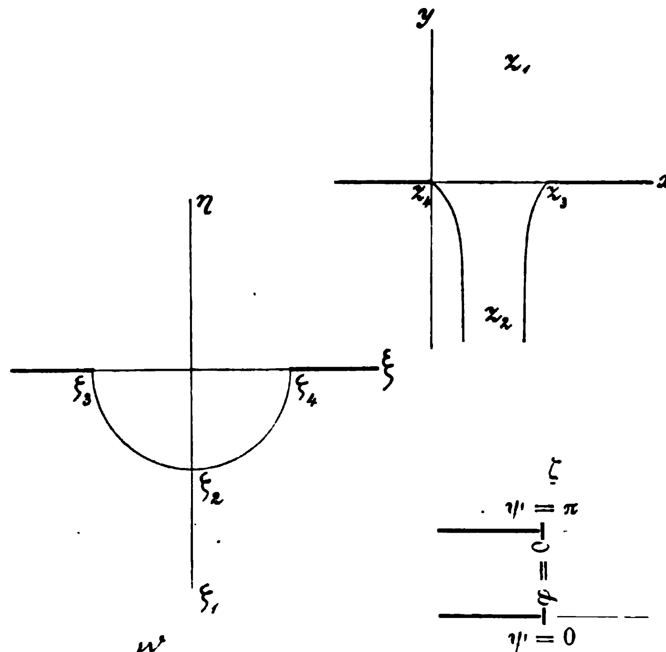
Erster Spezialfall. Die Grenzen des Streifens seien $\psi = 0$ und $\psi = \pi$. Der Bogen $\varrho = 1$ sei ein Halbkreis, der andere habe unendlich großen Radius, ζ_1 und ζ_2 sollen in der Mitte der Bögen liegen. Ordnet man als drittes Punktpaar $w = 0$ und $\zeta = 1$ einander zu, so wird die Abbildungsgleichung zwischen w und ζ:

$$\left(\frac{\zeta - 1}{\zeta + 1}\right)^2 = \frac{1 - e^w}{1 + e^w} \quad ,$$

und folglich, wenn $\zeta = 1$ und $z = 0$ zugeordnet werden und der kleinste arcus genommen wird

$$z = \int \zeta \, dw = \int \left(e^{-w} + \sqrt{e^{-2w} - 1}\right) dw = 1 - e^{-w} - \sqrt{e^{-2w} - 1} + \operatorname{arctg} \sqrt{e^{2-w} - 1} \; .$$

Diese Gleichung ergibt, wie Figur 353 zeigt, den Ausfluß aus einem Spalt in unendlicher Ebene; die Einströmung erfolgt in einem Halbkreis (s. o. BOUSSINESQ



Figur 353.

und ST. VENANT), die Spaltbreite ist $2 + \pi$, die Strahlbreite tief unten π, also die Kontraktion

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2 + \pi} = 0{,}61 \quad .$$

Daß dies mit dem experimentellen Werte so gut übereinstimmt, ist wohl mehr Zufall, da hier die Kontraktion nur in einer, bei einem wirklichen Strahle aber in beiden Querdimensionen erfolgt. Dagegen darf das Ergebnis auf den Ausfluß aus Spalten, wie Lord RAYLEIGH[1] und KÖTTER[2] gezeigt haben, auch dann übertragen werden, wenn die Schwere wirkt.

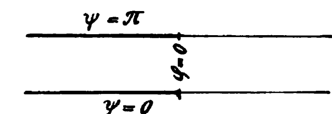
Zweiter Spezialfall. Das w-Gebiet sei wie vorhin, das ζ-Gebiet durch den fast vollen Kreis $\varrho = 1$, die beiden benachbarten Endradien und den unendlich großen Kreis begrenzt (Figur 354), mit der Zuordnung $\zeta = \infty$ für $\varphi = -\infty$, $\zeta = -i$ für $\varphi = +\infty$ und $\zeta = i$ für $w = 0$. Die Abbildungsgleichung wird dann:

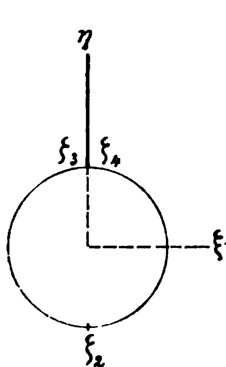
$$\left(\frac{\sqrt{\zeta}-\sqrt{i}}{\sqrt{\zeta}+\sqrt{i}}\right)^2 = \frac{1-e^w}{1+e^w} \quad ,$$

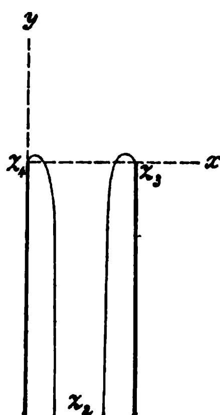
und man erhält:

$$z = -i\left[e^{-2w} + w - 1 + e^{-w}\sqrt{e^{-2w}-1} - \log\left(e^{-w} + \sqrt{e^{-2w}-1}\right)\right] \quad .$$

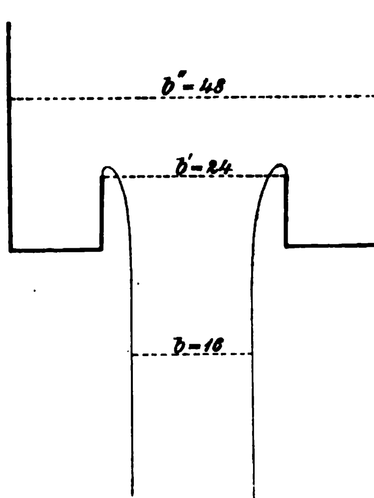
Dieser schon von v. HELMHOLTZ behandelte Fall stellt den Erguß einer Flüssigkeit aus dem unendlichen Raume in einen zwischen zwei parallelen Wänden eingeschlossenen Kanal dar; die Breite des Kanals ist 2π, die Breite des Strahles







Figur 354.



Figur 355.

in einiger Tiefe ist π, die Kontraktion also $s = \frac{1}{2}$. Es sei bemerkt (Figur 355), daß man dies Resultat leicht erweitern kann auf den Fall, daß der äußere Raum die Breite b'', der Kanal die Breite b' und der Strahl die Breite b hat; es gilt dann für größere Breite des äußeren Raumes annähernd

$$\frac{2}{b'} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b''} \quad .$$

Die genauere Formel ist nach RÉTHY (s. w. u.), wenn k irgend eine Zahl > 1 ist:

$$b'' : b' : b = \sqrt{\frac{k+1}{k-1}} : \left(1 + \frac{2 \arccos \frac{1}{k}}{\pi\sqrt{k^2-1}}\right) : 1 \quad ;$$

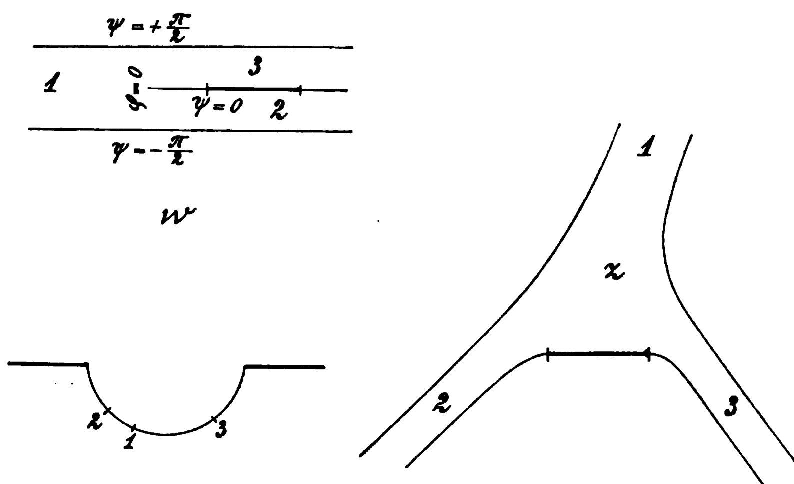
[1] Lord RAYLEIGH, a. a. O. — [2] F. KÖTTER, Verh. Berl. physik. Ges. 1887. p. 40.

für $k = \frac{5}{4}$ erhält man obige Figur und als genaueres Verhältnis $3:1{,}53:1$, also in obigen Maßen $48:24{,}5:16$; für $k = \frac{3}{2}$ wird die Proportion schon stark abweichend $2{,}24:1{,}48:1$.

Zweiter Fall: Verzweigung von Strahlen. Das w-Gebiet sei durch die Linien

$$\psi = -\frac{\pi}{2} \quad , \qquad \varphi = -\infty \quad , \qquad \psi = +\frac{\pi}{2} \quad , \qquad \varphi = +\infty \quad ,$$

außerdem aber durch die beiden Seiten der Linie $\psi = 0$, $\varphi > 0$, d. h. der positiven reellen Achse begrenzt. Bei geeigneter Zuordnung des ζ-Gebiets, wie sie in Figur 356 durch Zahlen markiert ist, erhält man dann die in dieser Figur



Figur 356.

in großen Zügen angedeutete Erscheinung im z-Gebiet, also die Teilung eines aus der Unendlichkeit kommenden Strahles bezw. Stromes 1 in zwei Strahlen bezw. Ströme 2 und 3, infolge Auftreffens auf eine ebene Platte (Stromteilung, s. auch w. u.); in dieser gibt es einen, dem Punkte $w = 0$ entsprechenden Punkt, wo die Geschwindigkeit null ist und eine Stromlinie sich in zwei solche teilt.

Spezialfall. Rücken die beiden äußeren Grenzen des w-Gebiets nach oben und unten in unendliche Ferne, und wählt man $\zeta = -i$ für $w = \infty$, $\zeta = \pm 1$ für die beiden Werte $w = 1$, die der oberen und der unteren Seite der reellen Achse entsprechen, so wird die Abbildungsgleichung

$$\left(\frac{1-\zeta}{1+\zeta}\right)^2 = \frac{1-\sqrt{w}}{1+\sqrt{w}}$$

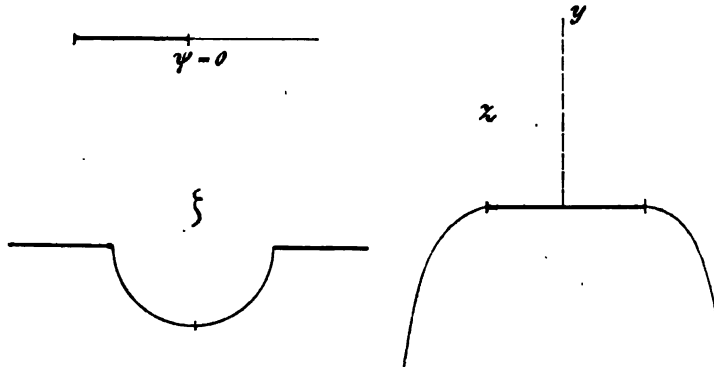
und folglich

$$z = 2\sqrt{w} + w\sqrt{\frac{1}{w} - 1} + \arcsin\sqrt{w} \quad ,$$

wo im letzten Gliede der kleinste Bogenwert zu wählen ist. Die Flüssigkeit kommt hier, wie Figur 357 zeigt, in unendlicher Breite an, trifft eine Wand von der Breite $4 + \pi$ und fließt zu deren beiden Seiten symmetrisch ab. Die Druckkraft, die die Wand erleidet, ist gleich π oder, wenn man verallgemeinert und die Breite der Wand b, die Dichte der Flüssigkeit ϱ und die Geschwindigkeit an der freien Grenze v nennt:

$$P = \varrho v^2 \frac{b\pi}{4+\pi} \quad .$$

Diesen Fall hat Bobyleff (a. a. O.) verallgemeinert, indem er den Strom auf die Kante eines Prismas (Keil) treffen läßt. Ist 2α der Winkel des Prismas,



Figur 357.

die Breite jeder Seite b, und die Stromrichtung mit der Halbierungslinie des Keilwinkels identisch, so wird der Druck

$$P = \varrho v^2 \cdot 2 b \frac{2\alpha^2}{\pi L} \quad ,$$

wo L den Wert

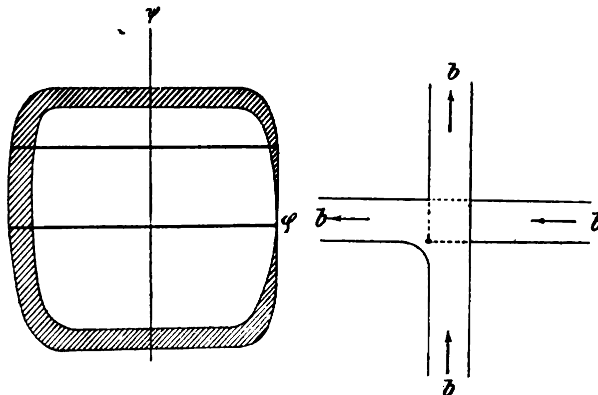
$$L = 1 + \frac{2\alpha}{\pi} + \frac{4\alpha^2}{\pi^2} \int_0^1 \frac{z^{-\alpha/\pi}}{1+z} dz$$

hat. Für $\alpha = 90^0$ erhält man wieder die ebene Wand; und setzt man den Druck auf diese gleich 1, so erhält man für den Druck auf verschiedene Keile folgende Verhältniszahlen:

$\alpha =$	10	20	45	90	100	110	135	170°
$P : P_{90} =$	0,039	0,140	0,512	1	1,016	0,995	0,780	0,197

Für einen Keil vom Winkel $2\alpha = 200^0$ ist also der Druck noch etwas größer als für die ebene Platte.

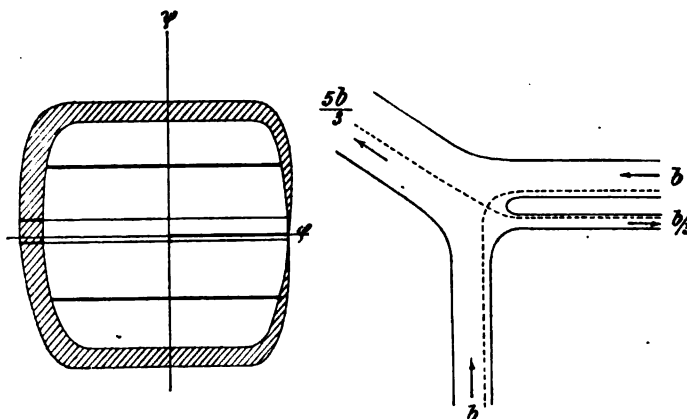
Dritter Fall. Zusammenstoß mehrerer Strahlen (Voigt, a. a. O.). Aus dem für ideale Flüssigkeiten gültigen Grundsatz, daß die Flüssigkeitsteilchen, die sich einmal in der Oberfläche befinden, immer in derselben bleiben (p. 942), folgt, daß Strahlen nie zusammenfließen können. Stoßen also zwei Strahlen zusammen, so fließen auch wieder zwei solche ab, von denen der eine in den Raum zwischen den beiden Stoßrichtungen, der andere in den gegenüberliegenden fällt. Dieselben vier



Figur 358.

Stromlinien, die die Grenzen der stoßenden Strahlen bilden, begrenzen in anderer Kombination auch die resultierenden Strahlen. Von den im Innern

der beiden stoßenden Strahlen liegenden Stromlinien muß je eine sich in zwei Zweige teilen, die nach dem Zusammenstoß die Grenze zwischen der ursprünglich den verschiedenen Strahlen angehörigen Flüssigkeit bilden. Man kann sie die singulären Stromlinien und die Stelle, wo sie sich verzweigen und die Geschwindigkeit null wird, das Stoßzentrum nennen. Schon der vorige Fall lieferte hierfür ein Beispiel. Kommen n Strahlen zusammen, so ist die Anzahl der Stoßzentren $n-1$; die w-Ebene wird n-blättrig und in den Stoßzentren zusammenhängend. Beschränkt man sich auf zwei Strahlen, so wird es sich wesentlich darum handeln, aus dem gegebenen Breitenverhältnis $B_1 : B$ und dem Winkel β_1 der stoßenden Strahlen die Breiten A_1 und A_2 und die Richtungen



Figur 359.

α_1 und α_2 der resultierenden Strahlen abzuleiten. Es zeigt sich aber, daß diese Aufgabe unendlich viele Lösungen zuläßt, solange nicht über die Lage des Stoßzentrums verfügt wird; die stationäre Bewegung beim Zusammentreffen von Strahlen muß also von den Umständen beim ersten Beginn dieser Bewegung abhängig sein. Da die Verfügung über das Stoßzentrum das Problem bedeutend kompliziert, tut man besser, noch eine der gesuchten Größen willkürlich zu wählen. Als Beispiel diene der Fall $B_1 = B$, also der Zusammenstoß zweier gleich breiter Strahlen. Wählt man α_1 unendlich klein, so erhält man Figur 358; für $\alpha_2 = \pi$ Figur 359.

Die Methode der konformen Abbildung ist in neuester Zeit noch von verschiedenen Forschern weiter entwickelt worden. So hat RÉTHY[1] in engem Anschlusse an KIRCHHOFF einige allgemeinere und in mancher Hinsicht interessante Fälle behandelt. Zunächst den schon oben angeführten, für den noch ergänzend bemerkt sei, daß die Geschwindigkeit $1/\sqrt{k^2-1}$ ist, das eine Ufer eine unendliche, zur Strahlachse parallele Gerade, das andere teils ebenfalls ein solche, teils ein Stück einer dazu senkrechten Geraden ist. — Durch geeignete Spiegelung ergibt sich weiter der Ausfluß aus einem Kanal durch eine in der Mitte angebrachte Öffnung von beliebiger Größe; eine andere Spiegelung liefert den Fall eines Stromes mit einer festen Querwand in der Mitte. — Sodann wird in der Grundformel $1 - e^w$ durch $(\alpha^2 - e^w)/(\beta^2 - e^w)$ ersetzt, die Flüssigkeit geht dann vermittelst einer Querwand und einer Öffnung aus einem breiteren in einen engeren Kanal über. Neue Fälle ergeben sich, wenn k und eventuell auch β imaginär gewählt wird, durch Spiegelung erhält man dann die Zerlegung eines Strahles in zwei. Zum Schlusse werden Dämme rechtwinkliger oder beliebig

[1] M. RÉTHY, Math. u. naturw. Ber. aus Ungarn **12**. 144. 1895.

polygonaler Form betrachtet, man muß zu diesem Zwecke gebrochene Funktionen der Exponentialgrößen einführen und stößt im ersten Falle auf elliptische, in den übrigen auf hyperelliptische Integrale, die sich aber in einzelnen Fällen reduzieren. Es muß im übrigen auf die mit Abbildungen für die einelnen Fälle ausgestattete Abhandlung verwiesen werden.

MICHELL[1] geht von der die LAPLACEsche Gleichung erfüllenden Funktion

$$V = \log\left(\frac{dz}{dw}\cdot\frac{dz'}{dw'}\right)$$

aus, wo

$$x + iy = z \quad , \quad x - iy = z' \quad , \quad \varphi + i\psi = w \quad , \quad \varphi - i\psi = w'$$

und z eine Funktion von w ist. Damit ist die Transformation zurückgeführt auf ein Potentialproblem mit einer Grenzbedingung für die gerade Linie ψ_0. Weiter wird mit Hilfe des Theorems von Schwarz in die Ebene $u = p + iq$ (Grenze $q = 0$) transformiert und schließlich die allgemeine Lösung in der Form

$$\frac{dz}{du} = \varphi(u)\, e^{-\frac{i}{2}\int f(u)\, du}$$

erhalten; die wirkliche Durchführung ist nur möglich, wenn die Grenze des z-Gebiets nur zwei Übergänge von freien Stromlinien zu festen Grenzen aufweist. Ein solcher Fall ist der schon nach RÉTHY angeführte; ein zweiter betrifft eine in den Boden eines Gefäßes ragende Röhre und ergibt für eine sehr lange Röhre die Beziehung

$$(b'' - b')^2 = b''(b'' - b) \quad ,$$

dagegen für eine Röhre von der kleinen Länge l und sehr breites Gefäß

$$b = b'\frac{\pi}{\pi + 2}\left(1 - \frac{4}{\pi + 2}\sqrt{\frac{\pi + 2}{\pi}\,\frac{l}{b'}}\right) \quad ;$$

ein dritter Fall bezieht sich auf den Ausfluß von Wasser aus der Wand einer Röhre während des Strömens, ein letzter auf den Stoß gegen eine Ebene.

In etwas modifizierter Form hat bald darauf LOVE[2] die MICHELLsche Methode durchgeführt und auf verschiedene, zum Teil neue Fälle angewandt, so auf einen Strahl, der auf eine Scheibe mit erhöhtem Rande trifft, auf den schiefen Aufprall auf eine begrenzte Scheibe, auf ebene Hindernisse in Kanälen, auch bei schrägen Wandungen u. s. w.

Schließlich sei eine Arbeit von W. WIEN[3] erwähnt, die indessen mehr in die Aerodynamik, auf die sie Anwendung findet, gehört.

Bei den bisherigen Untersuchungen ist von der Wirkung der Schwerkraft abgesehen, was natürlich einen großen Mangel bedeutet. Um der Wirklichkeit näher zu kommen, hat man versucht, die Schwerkraft in die Formeln einzuführen, unter anderen sind hier Arbeiten von SAUTREAUX[4] und RÉTHY[5] zu nennen. Der erstere macht die Substitutionen

$$z = x + iy \quad , \quad z_1 = x - iy \quad , \quad f(z) = w = \varphi + i\psi \quad , \quad z = \chi(w) \quad ,$$

$$f_1(z_1) = f(z) - C \quad , \quad \int [\chi'(w) + \chi'(w - C)]\, dw = S(w)$$

[1] J. H. MICHELL, Proc. Roy. Soc. 47. 129. 1890. — [2] A. E. H. LOVE, Proc. Cambr. Phil. Soc. 7. 175. 1891. — [3] W. WIEN, WIED. Ann. 62. 192. 1897. — [4] C. SAUTREAUX, Ann. Ecole norm. 10. 95. 1893; Journ. de math. (5) 7. 125. 1901. — [5] M. RÉTHY, Math. u. naturw. Ber. aus Ungarn. 15. 258. 1899.

und findet, wenn die Schwerkraft in die x-Achse gelegt wird, K eine Konstante ist und die ganze Bewegung sich in der xy-Ebene abspielt, als Gleichung der freien Oberfläche

$$2x = S(w) \quad , \qquad 2y = \int \sqrt{\frac{8}{\frac{g}{2} S(w) + K} - S'^2(w)} \cdot dw \quad ,$$

woraus sich durch bestimmte Wahl von $S(w)$ konkrete Fälle ergeben; wählt man $S(w)$ gleich $e^{-w} +$ const, so erhält man die Gleichung

$$dy = \sqrt{\frac{2}{gx} - \frac{1}{4}(1-2x)^2} \cdot \frac{2\,dx}{1-2x} \quad .$$

Diese Kurve ist von der entsprechenden KIRCHHOFFschen, die Schwere nicht berücksichtigenden, insofern verschieden, als sie in ihren beiden symmetrischen Zweigen anfangs, d. h. unmittelbar unter der Öffnung, konvex nach außen und erst weiter unten konkav wie jene ist; auch ist die Kontraktion größer, nämlich $\pi/(\sqrt{2}+\pi) = 0{,}69$, wobei allerdings hinsichtlich der Schwerkraft gewisse, tatsächlich nicht zutreffende Annahmen gemacht sind.

Etwas anders geht RÉTHY vor; er setzt in der w-Ebene einen Parallelstreifen voraus, in dessen z-Bilde die Stromlinien stetig sind, sich selbst nirgends schneiden und auch eine plötzliche Richtungsänderung nur in einem Punkte aufweisen, wo die Geschwindigkeit null ist. Die Abgrenzung eines derartigen Streifens gelingt im allgemeinen leicht, man findet aber gewöhnlich nur die eine der beiden freien Strahlgrenzen. Nur in einem Falle, und zwar gerade wieder in dem dem klassischen KIRCHHOFFschen Falle entsprechenden, gelingt die Konstruktion des ganzen Strahles; Öffnungs- und Strahlbreite werden durch Exponentialfunktionen dargestellt und daraus die Kontraktion abgeleitet.

Dreidimensionale Strahlen. Die Methode der konformen Abbildung unter Benutzung der komplexen Größen ist prinzipiell auf Flüssigkeitsbewegungen beschränkt, die nur von zwei Koordinaten abhängen, und läßt sich auf dreidimensionale Erscheinungen nicht ausdehnen. Man muß sich also nach anderen Methoden umsehen; einen solchen Versuch hat PLANCK und, im Anschluß an ihn, MOLENBROEK[1] gemacht. Es werden an Stelle von x und y zunächst das Geschwindigkeitspotential φ und die Stromfunktion ψ als Variable eingeführt, und an deren Stelle dann weiter mittels der Gleichungen

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = e^{\lambda}\cos\mu \quad , \qquad \frac{\partial y}{\partial \varphi} = e^{\lambda}\sin\mu$$

die Größen λ und μ. Es ist alsdann e^{λ} der reziproke Wert der Größe der Geschwindigkeit, während der Winkel μ die Richtung der Strömung von der x-Achse aus bezeichnet. Es finden sich nun die Gleichungen

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\lambda^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\mu^2} = 0 \quad , \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\lambda} = -\frac{\partial\psi}{\partial\mu} \quad , \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\mu} = \frac{\partial\psi}{\partial\lambda}$$

mit der Grenzbedingung, daß für die freie Oberfläche, $\psi = \psi_0$, die Geschwindigkeit eins, also $\lambda = 0$ sei. Hat man diesen Gleichungen gemäß φ und ψ ermittelt, so ergeben sich x und y aus den Formeln:

$$\frac{\partial x}{\partial\lambda} = \frac{\partial y}{\partial\mu} = e^{\lambda}\left(-\cos\mu\frac{\partial\psi}{\partial\mu} + \sin\mu\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\right) \quad ,$$

$$\frac{\partial x}{\partial\mu} = -\frac{\partial y}{\partial\lambda} = e^{\lambda}\left(\sin\mu\frac{\partial\psi}{\partial\mu} + \cos\mu\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\right) \quad .$$

[1] M. PLANCK, WIED. Ann. **21.** 499. 1884. — P. MOLENBROEK, ibid. **35.** 62. 1888.

Es gelingt nun für eine ebene feste Wand leicht, das Formelsystem zu befriedigen und Spezialfälle zu behandeln — leider kommt man dabei aber auf schon durch HELMHOLTZ, KIRCHHOFF u. A. behandelte Fälle zurück, und es ist bisher nicht gelungen, wirklich dreidimensionale Fälle zu lösen. — Das gleiche gilt auch von der neuen Transformation, die MOLENBROEK, durch PLANCK angeregt, durchgeführt hat, obgleich sie an sich der dreidimensionalen Anwendung leicht zugänglich ist.

Einen interessanten Satz hat übrigens MOLENBROEK[1] später abgeleitet, der zunächst für zweidimensionale Bewegung lautet: Jeder Punkt, in dem eine Niveaulinie von der freien Oberfläche des Strahles getroffen wird, ist für jene Linie ein Inflexionspunkt. Geht man nun zu Strahlen im Raume über, so erhält man mittels Quaternionenrechnung (weniger elegant auch mit Cartesischen Koordinaten) den Satz: In jedem Punkte, in dem die freie Oberfläche des Strahles die Niveauflächen schneidet, haben die letzteren gleiche, aber entgegengesetzt gerichtete Hauptkrümmungsradien.

Auch das wichtigste praktische Problem, die Bestimmung des Kontraktionskoeffizienten, ist bisher nicht gelungen. Nur für einen Fall, den der kreisförmigen Öffnung, hat KÖTTER[2] Grenzen berechnet, zwischen denen er liegen muß, und auch das nur, wenn die Dimensionen der Öffnung sehr klein gegen die des Gefäßes sind. Es ergibt sich

$$0{,}71 > k > 0{,}536 \quad ,$$

also ein so großer Spielraum, daß damit nichts anzufangen ist.

Überfälle. Wenn die Ausflußmündung nur unten (und eventuell an den Seiten) begrenzt, oben aber frei ist, kommt man zu dem Ausfluß über ein Wehr oder einen Überfall. Der einfachste Fall ist offenbar der, wo die Wehrebene vertikal, die Kante horizontal und geradlinig ist und die ganze Breitenausdehnung des Wasserlaufs hat, so daß keine seitliche Kontraktion stattfindet; auch soll der Überfall vollkommen sein, d. h. der Unterwasserspiegel tiefer als die Wehrkante liegen. Alsdann ergießt sich das Wasser in Gestalt eines Strahles mit freier Ober- und Unterseite, und die Ausflußmenge pro Sekunde wird der Breite proportional sein, so daß man nur die Ausflußmenge q pro Breiteneinheit zu betrachten braucht. Für diese hat man, wenn h die Höhe des Oberwasserspiegels über der Wehrkante und k ein Koeffizient ist, lange Zeit die einfache Formel

$$q = k h \sqrt{2 g h}$$

benutzt, oder allgemeiner, wenn man die Ankunftsgeschwindigkeit des Wassers u berücksichtigt (meist wird diese klein sein gegen die durch den Überfall erzeugte Geschwindigkeit):

$$q = k \sqrt{2 g} \left(h + \frac{u^2}{2 g}\right)^{3/2} .$$

Es läuft also alles auf die experimentelle Bestimmung von k hinaus. Unter den zahlreichen Bestimmungen dieser Art wird es hier genügen, die von BAZIN und FRESE anzuführen; jener stellt seine Versuche in der Formel

$$q = \left(0{,}405 + \frac{0{,}003}{h}\right) \cdot \left(1 + 0{,}55 \frac{h^2}{H^2}\right) h \sqrt{2 g h}$$

zusammen, wo H die Oberwassertiefe bedeutet; bei FRESE lautet der erste Faktor abweichend $(0{,}410 + 0{,}0014/h)$. Im einzelnen gestalten sich die Verhältnisse verschieden, namentlich je nach dem Verhältnis h/h', wo h' die Höhe der Wehr-

---

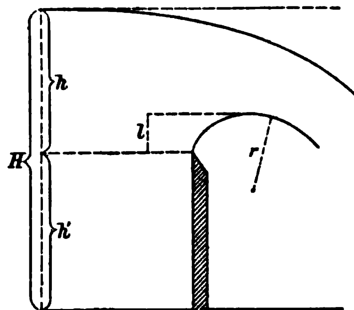
[1] P. MOLENBROEK, Verh. Akad. Wetensch. Amsterdam 1893; Verh. Naturf.-Vers. Nürnberg 1893; WIED. Ann. **52.** 207. 1894. — [2] FR. KÖTTER, Arch. d. Math. u. Phys. (2) **5**; vgl. W. WIEN, Lehrbuch der Hydrodynamik p. 110.

kante über der Unterwassersohle ist, und man kommt zu den Fällen des freien, zerdrückten, unterfüllten Tauchstrahls u. s. w., was hier nicht weiter interessiert.

Den Versuch einer wirklichen Theorie hat erst BOUSSINESQ gemacht. Er kombiniert die BERNOUILLIsche Gleichung (z die Höhe über der Kante)

$$\frac{v^2}{2g} + \frac{p}{\varrho g} + z = h$$

mit dem von BELANGER aufgestellten Prinzip der größten Ausflußmenge, nimmt an, daß in dem Querschnitt, wo der unterste Faden seine größte Höhe erreicht hat und folglich momentan horizontal läuft (Figur 360), alle Fäden konzentrische Kreisbögen beschreiben (in Wahrheit werden sie noch weiter konvergieren) und setzt somit, wenn l die Höhe des tiefsten Strahlpunkts über der Kante, r der Krümmungsradius dieses untersten Fadens und R der irgend eines anderen Fadens ist:



Figur 360.

$$R = r + z - l \quad .$$

Schließlich ergibt sich

$$r = 0{,}688\,(h - l) \quad ,$$

$$q = 0{,}5216\,\sqrt{2g}\,(h - l)^{3/2} \quad ;$$

die letztere Formel unterscheidet sich von der alten dadurch, daß deren Koeffizient in der Form

$$k = 0{,}5216 \cdot \left(1 - \frac{l}{h}\right)^{3/2}$$

aufgelöst erscheint. Zur Bestimmung des Verhältnisses l/h hat BAZIN Versuche in großem Maßstab ausgeführt und für den vorliegenden Fall 0,13 gefunden, womit

$$k = 0{,}423$$

wird — in vorzüglicher Übereinstimmung mit den unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Messungen.

BAZIN selbst hat, um die Ankunftsgeschwindigkeit zu berücksichtigen, die Formel

$$K = k\left(1 + 0{,}55\,\frac{h^2}{h + h'^2}\right)$$

aufgestellt, die sehr gut mit den Beobachtungen stimmt; dabei ist k, d. h. der Wert des Koeffizienten für unmerkliche Ankunftsgeschwindigkeit im Mittel gleich 0,42. Bald darauf hat dann auch BOUSSINESQ seine Theorie in gleichem Sinne vervollständigt.

Für geneigte Wehre, sei es nun, daß sie stromauf oder stromab geneigt sind, tritt ein neuer Koeffizient k' auf, den BAZIN im Zusammenhang mit der Größe l, d. h. der Erhebung, die die Strahlsohle erfährt, ehe sie hinabstürzt, gemessen hat. Es ergaben sich u. a. folgende Gesetze: 1. das Verhältnis l/h nimmt, von dem am meisten stromaufwärts geneigten Überfall ausgehend, stetig ab; 2. das Verhältnis k'/k nimmt gleichzeitig zu, aber nur bis zur Neigung $^1/_2$ stromabwärts, wo ein Maximum eintritt und bis wohin auch die BOUSSINESQsche Beziehung erfüllt ist, während darüber hinaus der Charakter der Erscheinung sich ändert; 3. auch die obere Strahlgrenze wird durch die Wehrneigung beeinflußt; 4. wenn die Neigung so groß wird, daß das Wehr horizontal liegt, kommt man auf eine eigentümliche Erscheinung, die schon von BORDA untersucht ist.

Übrigens hat BAZIN noch besondere Versuche angestellt, um an verschiedenen Stellen des fallenden Wassers Druck und Geschwindigkeit zu messen; er bediente sich dabei einer parallel der Stromrichtung eingeführten Kupferplatte, die mit zwei feinen Röhrchen versehen war: die eine, vorn mündende, liefert die Werte von $z + p + v^2/2g$, die andere, seitlich mündende, die Werte $z + p$, woraus sich v und p ergeben; zur Ablesung dienten in einem seitlichen Graben angebrachte Glasröhren, die mit den Versuchsröhrchen durch Mechanismen verbunden waren. Für freie Fälle (Unterseite mit Luft in Berührung) ergibt sich der erste Ausdruck ziemlich konstant durch die ganze Dicke der Schicht und nahezu gleich der oberhalb gemessenen Druckhöhe, also konform der BERNOILLIschen Gleichung. Für verschiedene h ergeben sich p und $v^2/2g$ mit h proportional, v selbst nimmt von unten nach oben von $0{,}94\sqrt{2gh}$ bis zu $0{,}47\sqrt{2gh}$ ab, und p wird im Maximum gleich $0{,}18\,h$, und zwar in der Höhe 0,34 über der Sohle. Komplizierter sind die Erscheinungen bei adhädierenden oder eintauchenden Überfällen.

Auf die übrigen, wesentlich verwickelteren Fälle: eingetauchte Wehrkante, krummlinige Wehrfläche und namentlich Überfälle mit seitlicher Kontraktion (infolge geringerer Breite des Wehres gegenüber dem Oberbett) kann hier nicht eingegangen werden. Erwähnt sei die von BOUSSINESQ durchgeführte Berechnung des möglichen Maximums des obigen Verhältnisses l/h; es beträgt 0,22 (statt 0,18 für vertikale Wand) und tritt ein für eine eigentümliche Form des Überfalls.

Schließlich sei auf eine Arbeit von HÉGLY hingewiesen, in der die Frage des Übergangs vom Ausfluß durch eine Öffnung zum Abfluß über ein Wehr behandelt wird. Wenn man nämlich das Niveau des Wassers oberhalb einer vertikalen Öffnung allmählich senkt, so kommt ein Moment, wo sich das Wasser vom oberen Öffnungsrande loslöst, so daß sich die Öffnung in ein Wehr verwandelt. Durch Vergleichung der im kritischen Moment gleichzeitig gültigen Formeln würde sich $k_1 = k_2\sqrt{2}$ ergeben; es tritt jedoch eine Modifikation ein, weil, wie BAZIN konstatiert hat, im kritischen Moment das Niveau des Wassers plötzlich um eine gewisse Größe sinkt (und im umgekehrten Falle um eine andere Größe steigt).

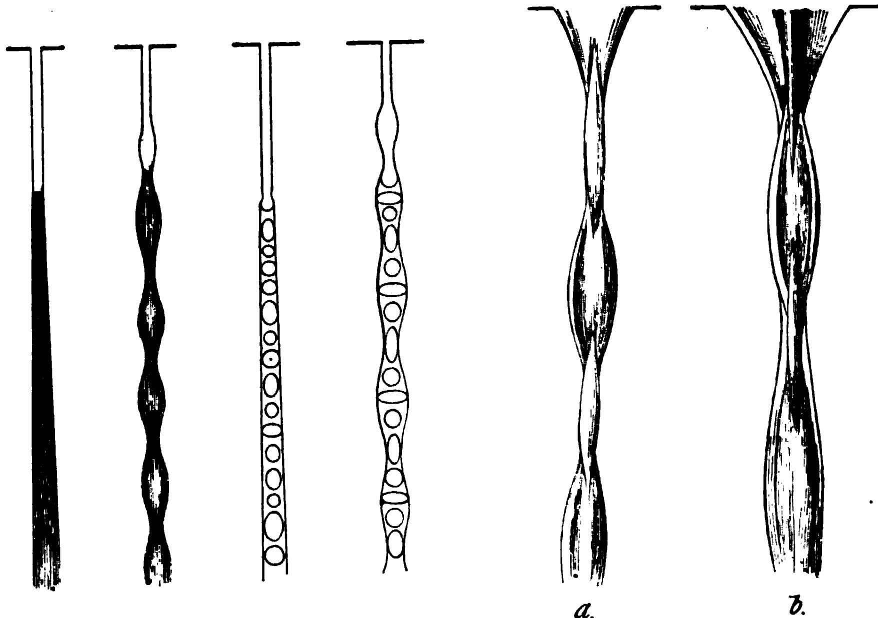
Für alles weitere muß auf die Lehrbücher der Hydraulik verwiesen werden; eine kurze Zusammenstellung findet sich in FORCHHEIMERs Artikel in der Enzyklopädie.[1]

Beschaffenheit des Strahles.[2] Um diese zu beobachten, wendet man wieder die Methode der momentanen Beleuchtung an, da man auf diese Weise die Einzelheiten viel besser wahrnimmt als bei dauernder Beleuchtung. Man kann sich dabei entweder der mit einem peripherischen Loche versehenen, rasch rotierenden Scheibe oder der elektrischen Funken, der GEISLERschen Röhren u. s. w. bedienen. Bei kreisförmiger Öffnung ist die Beschaffenheit des Strahles verhältnismäßig am einfachsten, aber immerhin noch kompliziert genug. Bei gewöhnlicher Beleuchtung erscheint der Strahl (Figur 361) entweder in seinem oberen Teile zylindrisch, in dem unteren schwach konisch oder durchweg aus dickeren und schlankeren Teilen, „Bäuche" und „Knoten" zusammengesetzt, und in beiden Fällen ist das obere Stück des Strahles klar, das untere trübe. Diese Trübung

---

[1] J. BOUSSINESQ, C. R. **105**. 17. 585. 632. 697. 1887; **107**. 513. 538. 1888; **109**. 515. 541. 1889; **119**. 589. 618. 663. 707. 1894. — H. BAZIN, ibid. **105**. 212. 1887; **108**. 1233. 1889; **110**. 321. 1890; Expériences nouv. s. l'écoul. en déservoir. Paris 1898. — F. FRESE, Ztschr. Ver. d. Ingen. **34**. 1315. 1890. — HÉGLY, C. R. **122**. 916. 1896. — Sehr reichhaltige ältere und neuere Literatur bei PH. FORCHHEIMER, Enzykl. d. math. Wiss. **4**. (2) 408 ff. 1906. — [2] F. SAVART, Ann. chim. phys. (2) **53**. 337. 1833. — G. MAGNUS, POGG. Ann. **95**. 1. 1858; **106**. 1. 1859. — H. BUFF, LIEBIGs Ann. **78**. 162. 1850; POGG. Ann. **100**. 1857. — C. MATTEUCCI, C. R. **22**. 260. 1846. — IZARN, ibid. **106**. 543. 1888.

erklärt sich, wie die momentane Beleuchtung lehrt, dadurch, daß in diesem Teile der Strahl gar kein zusammenhängendes Ganze mehr bildet, sondern aus einzelnen Tropfen besteht. In dem ersteren Falle zeigen die Tropfen unregelmäßige, im letzteren dagegen regelmäßig wechselnde Gestalten. Daß sich überhaupt Tropfen bilden, die Flüssigkeit also zerreißt, ist offenbar eine Folge der Zunahme der Geschwindigkeit von oben nach unten; je größer die Öffnung und je größer die Ausflußgeschwindigkeit, also die Druckhöhe ist, desto länger erhält sich der Strahl zusammenhängend, und bei sehr kleinem Drucke kann sich überhaupt kein Strahl bilden, vielmehr verläßt die Flüssigkeit das Gefäß unmittelbar in Form von Tropfen. Je größer der Druck, desto länger wird hiernach der Strahl zusammenhängend bleiben. Hinsichtlich des weiteren Verlaufs kann man nun zwei Fälle



Figur 361. Figur 362.

unterscheiden. Häufig werden infolge der gewöhnlich vorhandenen, unregelmäßig wirkenden äußeren Erschütterungen die Tropfen in regelloser Folge abreißen und damit die ganze Erscheinung einen unbestimmten Durchschnittscharakter erhalten, so daß man eben nichts als eine Trübung beobachtet. Unter gewissen Umständen dagegen wird eine regelmäßige Periodizität eintreten. Hierher gehört der von Savart und Magnus[1] studierte Fall, daß durch einen von außen angegebenen Ton die Ränder der Öffnung in Mitschwingungen versetzt werden, so daß die Ausflußgeschwindigkeit zwischen einem größeren und einem kleineren Werte hin und her schwankt. Indessen kommt derartigen, durch äußere Einflüsse hervorgerufenen Erzitterungen der Öffnungsränder jedenfalls nicht die allgemeine Bedeutung zu, die ihnen jene Forscher beilegten. Viel häufiger liegt vielmehr die Ursache, die die Periodizität bewirkt, in der Ausflußerscheinung selbst. In dem Augenblick nämlich, in dem von dem Strahl ein Tropfen sich loslöst, treten infolge der dem Zerreißen vorangehenden Längszerrung zwei Schwingungserscheinungen auf: eine, deren Träger der bei seiner Entstehung längliche Tropfen ist, und die in abwechselnden Abplattungen und Wiederverlängerungen besteht, und eine zweite,

[1] F. Savart, a. a. O. — G. Magnus, a. a. O.

deren Träger der Strahl ist, und die sich als eine in ihm nach oben laufende Welle, mit abwechselnden Ausbauchungen und Einschnürungen, darstellt. Es ist klar, daß es von den Druck-, namentlich aber von den Längenverhältnissen des kontinuierlichen Strahlstücks abhängen wird, in welchem Grade sich diese Schwingungen ausbilden und regulär erhalten werden; sie können aber unter günstigen Umständen so rasch erfolgen und so energisch werden, daß sie zu einem Ton Veranlassung geben. Diese „Ausflußtöne" sind von SAVART[1] entdeckt worden, und MARTINI[2], der sich neuerdings eingehend mit ihnen beschäftigte, hat gefunden, daß die Töne immer auftreten, wenn die Zahl der Pulsationen ganz oder sehr nahe übereinstimmt mit der Schwingungszahl des Tones, den die Flüssigkeitssäule, von außen erregt, geben würde, oder mit einem seiner harmonischen Obertöne; auf die weiteren von MARTINI gefundenen Beziehungen kann hier nicht eingegangen werden. Vom theoretischen Standpunkt aus hat RAYLEIGH[3] die schwankende Gestalt von Flüssigkeitsstrahlen mit Rücksicht auf die hydrodynamischen und die kapillaren Wirkungen untersucht; ein Auszug läßt sich jedoch hiervon nicht wohl geben.

Bei nicht kreisförmigen Öffnungen verwickelt sich die Erscheinung dadurch, daß zu den geschilderten noch andere periodische Gestaltsänderungen hinzukommen. Ist die Öffnung ein Spalt, d. h. ein Rechteck von erheblich größerer Länge als Breite, so ist der Querschnitt des Strahles dicht unterhalb derselben ein Rechteck mit entsprechender Richtung der längeren und kürzeren Kante; weiter unten kehren sich jedoch diese Richtungen um, und der Strahl erhält im ganzen die Gestalt Figur 362*a*; an den Übergangsstellen ist der Querschnitt ein Quadrat mit nach innen gekrümmten Seiten. Bei kreuzförmiger Öffnung ist der Querschnitt des Strahles zunächst auch gleichgerichtet kreuzförmig, weiterhin erscheint aber das Kreuz um 45° gedreht, dann wieder in der ursprünglichen Lage u. s. w. (Figur 362*b*). Ähnlich verhält es sich bei quadratischen, dreieckigen und anderen Öffnungen. Die Erklärung wird von den einen in dem Umstand gesucht, daß sich in den Richtungen, in denen die Öffnung ausgedehnter ist, mehr Teilchen von den Seitengebieten des Gefäßes zusammendrängen, und daß der so entstehende, nach der Mitte des Strahles gerichtete Druck eine Verkürzung dieser und ein Ausweichen, d. h. eine Verbreiterung der ursprünglich kürzeren Dimensionen, also die obige Umkehrung der Verhältnisse zur Folge hat; andere ziehen die Oberflächenspannung (s. Artikel „Kapillarität") heran, die in den stärker gekrümmten Teilen der Oberfläche des Strahles stärker wirkend, in der Tat den gleichen Effekt haben muß. Vermutlich wirken beide Umstände zusammen.

Besondere Erscheinungen, die bei Flüssigkeitsstrahlen auftreten, sind u. a. folgende:

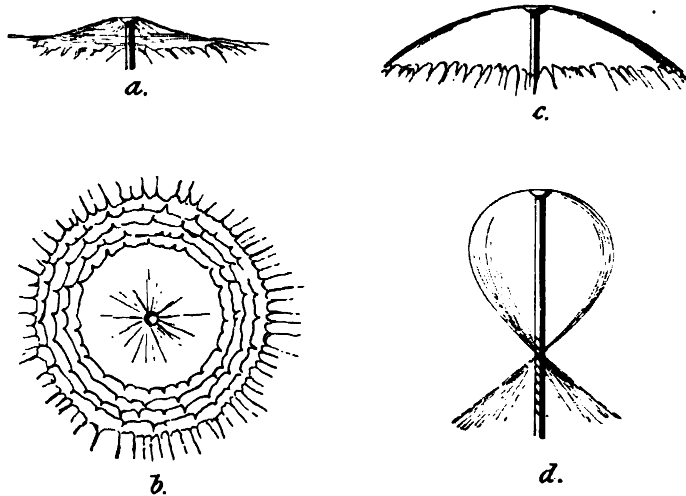
1. Mitreißen von Teilen des umgebenden Mediums, also unter gewöhnlichen Umständen der umgebenden Luft. Die Ursache ist eine doppelte: einmal die oberflächliche Reibung zwischen Flüssigkeit und Luft, und sodann die zunehmende Geschwindigkeit, die, indem sie den Strahl in Tropfen auflöst, in sein Inneres Luft hineinzieht. Hierauf beruht z. B. die Wasserluftpumpe (s. Artikel „Pumpen"). Fällt ein durch Luft gegangener Strahl auf Wasser, so reißt er, wie MAGNUS beobachtete, Luftblasen mit in das Innere hinein, jedoch, wie TYNDALL[4] zeigte, auch in diesem Falle nur dann, wenn der schon aufgelöste, nicht aber wenn der kontinuierliche Teil des Strahles die Wasserfläche trifft. Zugleich unterscheiden sich beide Fälle dadurch, daß um den auffallenden Strahl herum sich dort eine Vertiefung, hier eine Erhöhung des Wassers bildet

---

[1] F. SAVART, C. R. **37**. 208. 1854. — [2] R. MARTINI, Atti Ist. Veneto (5) **7**. 961. 1882; (6) **2**. 109. 1884. — [3] Lord RAYLEIGH, Proc. Lond. Math. Soc. **10**. 4. 1879. — [4] J. TYNDALL, Phil. Mag. (4) **1**. 105. 1850.

— Erscheinungen, die man mit Benutzung der auftretenden kaustischen Figuren sehr gut studieren kann.

2. Auftreffen von Strahlen auf feste Körper.[1] Die Gestalten, welche in solchen Fällen die Flüssigkeit annimmt, und die zuerst von SAVART und später vielfach untersucht worden sind, zeichnen sich durch große Mannigfaltigkeit aus; es genüge, hier die Formen auzugeben, die sich darbieten, wenn ein vertikal nach unten fließender Strahl eine horizontale Kreisscheibe zentral trifft; Figur 363*a* und 363*b* gelten für starken Druck (von der Seite bezw. von oben gesehen), Figur 363*c* für mittleren, 363*d* für kleinen Druck. Verwickelter sind die Erscheinungen beim schiefen Stoße; sie sind aber besonders interessant, insofern sie

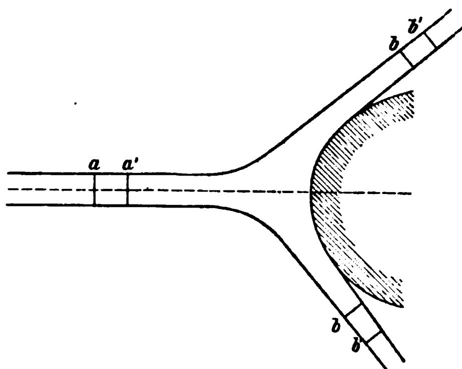


Figur 363.

zeigen, wie anders sich flüssige Strahlen im Vergleich zu festen Körpern verhalten (s. Art. „Stoß"), und insofern sie das auch praktisch wichtige Problem der Stromteilung berühren, von dem schon oben die Rede war. Hier sei noch ergänzend auf bezügliche theoretische Untersuchungen von BOUSSINESQ[2] und F. NEUMANN bezw. VOIGT[3] hingewiesen. BOUSSINESQ stellt für die SAVARTschen Versuche die Gleichungen der stationären Bewegung auf unter der Annahme zentralen Auftreffens und ausschließlicher Wirkung der Schwere und der Kapillarität; die Integration liefert eine endliche Gleichung für die Geschwindigkeit und zwei Differentialgleichungen erster Ordnung zwischen Koordinaten und Bogen der Meridiankurve; schließlich werden die Bedingungen der Stabilität untersucht, d. h. die Grenze, jenseits deren sich die Wassermasse in Tropfen auflöst. Es ergibt sich hinlängliche Übereinstimmung mit den von SAVART beobachteten Zahlenwerten. — NEUMANN berechnet daselbst auch die Stoßkraft von Strahlen, die auf Platten auftreffen und findet sie: $P = 2 k q \varrho g h$ für horizontale Strahlen, komplizierter für vertikale, was mit den Versuchsergebnissen älterer Hydrauliker, wie MICHELOTTI, VINCE[4], BOSSUT, D'AUBUISSON u. s. w. übereinstimmt, außer wenn die Platte nicht viel größer als die Strahlbreite ist oder wenn sie der Öffnung zu nahe liegt; im ersteren Falle ist die mangelhafte Anschmiegung des abfließenden Wassers an die Platte der Grund der Abweichung, im letzteren Falle wirken wahrscheinlich

[1] F. SAVART, Ann. chim. phys. (2) **54.** 55. 113; **55.** 257. 1833. — G. MAGNUS, POGG. Ann. **80.** 1. 1849; **95.** 1. 1855. — [2] J. BOUSSINESQ, C. R. **69.** 45. 1869. — [3] F. NEUMANN, Einleitung in die theoretische Physik, p. 238. — [4] MICHELOTTI, Mem. di Torino 1784 u. 1785. — VINCE, Trans. Roy. Soc. 1798.

mehrere Umstände zusammen. — VOIGT[1] betrachtet (Figur 364) einen Querschnitt vor und einen nach der Berührung mit dem festen Körper, *a* bezw. *b*, wo man annehmen kann, daß alle Teile desselben Querschnitts dieselbe Geschwindigkeit haben, schließt aus der Gleichheit der Drucke in *a* und *b* auf die Gleichheit der Geschwindigkeiten, wendet die Schwerpunktssätze auf das System aus festem Körper und der Flüssigkeit zwischen *a* und *b* an und erhält Integrale, die man für einzelne Formen des festen Körpers auch ohne vollständige Lösung des hydrodynamischen Problems auswerten kann, z. B. für langen Kegel und für dünne Scheibe. Es ergibt sich dabei der Satz: Die Kraft, die eine Rotationsfläche von einem axial auftreffenden Strahle erfährt, ist gleich der in der Zeiteinheit durch den Strahlquerschnitt fließenden Masse multipliziert mit der Differenz der der Achse parallelen Geschwindigkeiten vor dem Erreichen und nach dem Verlassen der Rotationsfläche. — Ähnlich geht auch WITTENBAUER[2] vor; er findet den Druck des Strahles auf eine Platte mit dem Sinusquadrat des Neigungswinkels proportional; auch werden die Modifikationen untersucht, die eintreten, wenn der abfließende Strahl auf Hindernisse von verschiedener Form stößt.



Figur 364.

Schließlich sei auf ausgedehnte, aber dem Berichterstatter nicht zugängliche Versuche von FARMER[3] hingewiesen, betreffend die Stoßkraft von Strahlen auf ebene und krumme Flächen, nach einem Hebelverfahren durch Gewichte gemessen.

3. Zusammentreffen zweier oder mehrerer Strahlen. Auch hier treten sehr mannigfaltige Erscheinungen und Wirkungen auf. Zwei einander in entgegengesetzter Richtung entgegenkommende Strahlen bilden bei gleichem Durchmesser, gleichem Druck und gleicher Geschwindigkeit eine ebene Scheibe, deren Dimensionen von den genannten Größen abhängen; bei verschiedenen Konstanten eine nach der Seite des schwächeren Strahles konkave Schale, die sich unter Umständen schließlich eiförmig zusammenschließt; je nach der Richtung der Strahlen macht sich dabei natürlich die Schwerkraft mehr oder weniger entscheidend gelten. Bilden die Strahlen einen Winkel miteinander, so bilden sich durch den Zusammenstoß im allgemeinen zwei neue Strahlen; es kommt aber auf die näheren Umstände an, ob sich die Strahlen abstoßen oder ob sie durcheinander hindurchgehen. Theoretisch ist diese Frage bereits oben nach VOIGT erwähnt worden; zum experimentellen Studium empfiehlt es sich, die beiden Strahlen durch Färbung zu unterscheiden; auch macht man sich von der Schwerkraft im wesentlichen unabhängig, wenn man nicht in Luft, sondern in Wasser operiert, was zu dem folgenden Punkte führt.

4. Wasserstrahlen in Wasser. Läßt man einen Strahl von mit Anilin gefärbtem Wasser in farbloses Wasser treten, so tritt infolge von Reibung sehr bald Wolkenbildung und schließlich völlige Mischung ein, mit Ausnahme des Falles sehr kleiner Drucke. Diesen Fall haben u. A. OBERBECK, KÖTSCHAU und MACK[4] studiert und sehr merkwürdige Bildungen beobachtet, sowohl bei ungestörtem

[1] W. VOIGT, Elementare Mechanik. Leipzig 1889. p. 364. — [2] F. WITTENBAUER, Ztschr. f. Math. u. Phys. **46.** 182. 1901. — [3] J. T. FARMER, Proc. Canada Soc. (2) **2.** (3) **45.** 1896. — [4] A. OBERBECK, WIED. Ann. **2.** 1. 1877. — G. KÖTSCHAU, Inaug.-Dissert. Halle 1885; WIED. Ann. **26.** 530. 1885. — K. MACK, ibid. **68.** 183. 1899.

Verlauf der Strahlen, als auch bei ihrem Auftreffen auf Hindernisse, als auch bei Verzweigungen und Vereinigungen von Strahlen. Das Gemeinsame aller dieser Phänomene ist aber die Bildung von Wirbeln, und es erscheint deshalb angezeigt, erst im Artikel „Wirbelbewegung" auf sie zurückzukommen

5. Der Springbrunnen besteht in einem senkrecht nach oben gerichteten Strahle. Die Verbindung des TORRICELLIschen Theorems mit den Wurfgesetzen lehrt, daß die Höhe, bis zu der der Strahl sich erhebt, gleich der Druckhöhe sein müßte; in Wahrheit ist sie kleiner, erstens wegen des von 1 häufig etwas abweichenden Geschwindigkeitskoeffizienten φ (p. 982), zweitens wegen der Reibung an der Luft und drittens wegen des Aufpralls der herabfallenden Teilchen; letzteres kann man durch schwache Neigung des Mundstücks und somit des Strahles wenigstens teilweise beseitigen. Im Durchschnitt kann man nach MARIOTTE die zur Erzielung der Steighöhe s erforderliche Druckhöhe h (in Pariser Fussen) etwa

$$h = s\left(1 + \frac{s}{300}\right)$$

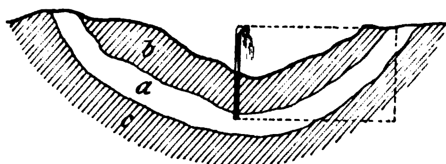
setzen; allgemeiner gültig ist aber die WEISBACHsche Formel

$$s = \frac{h}{a + bh + ch^2} \quad ,$$

wo $a\,b\,c$ von Größe und Gestalt der Öffnung abhängen. Was die Gestalt des Strahles betrifft, so muß seine Dicke, solange er zusammenhängend bleibt, der abnehmenden Geschwindigkeit halber nach oben hin wachsen, so daß in der Höhe H der Querschnitt

$$Q = q\frac{v}{v - \sqrt{2\,gH}} = q\frac{\varphi\sqrt{2\,g\,D}}{\varphi\sqrt{2\,g\,D} - \sqrt{2\,g\,H}}$$

ist (q Öffnungsquerschnitt, D Druckhöhe). Bei der Verwendung des Springbrunnens als Zierrat finden häufig die oben geschilderten Erscheinungen beim Anprall an feste Körper bezw. beim Zusammenprall verschiedener Strahlen Anwendung.



Figur 365.

Zu den Springbrunnen gehören auch die sogen. artesischen Brunnen, die man erhält, wenn man ein Bohrloch in eine wasserführende, zwischen zwei für Wasser undurchlässige Schichten b und c eingeschlossene Schicht a führt, und zwar an einer Stelle, wo nicht nur diese Schicht, sondern auch die Erdoberfläche tiefer liegt als andere Teile der Schicht.

Gemeinschaftliche Bewegung fester und flüssiger Körper.

Von F. AUERBACH.

Einleitung. Eines derjenigen Kapitel der Hydromechanik, welche von den Theoretikern mit Vorliebe bearbeitet worden sind, das aber auch in praktischer Hinsicht hervorragendes Interesse darbietet, ist die Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten. Wenn ein fester Körper in einer Flüssigkeit sich bewegt, so treten zwei Erscheinungen auf: die eine besteht in der Abweichung der Bewegung, die der Körper in der Flüssigkeit ausführt, von derjenigen, die er im leeren Raume ausführen würde; die andere besteht in der Bewegung der Flüssigkeit, die durch die Bewegung des festen Körpers hervorgerufen wird. Zwischen beiden Erscheinungen besteht ein inniger Zusammenhang, der sich schon durch Heranziehung des Prinzips von der Erhaltung der Energie ergibt, insofern ein Teil der Energie, die der Bewegung des festen Körpers entzogen wird, auf die Bewegung der Flüssigkeit übergeht. Man kann sich dies sehr anschaulich so vorstellen, daß durch den Körper ein Teil der ihn umgebenden Flüssigkeit gezwungen wird, an der Bewegung teilzunehmen, daß sich also die bewegte Masse vergrößert und demgemäß die Geschwindigkeit der Bewegung verkleinert. Mit anderen Worten: die Flüssigkeit setzt der Bewegung des festen Körpers einen Widerstand entgegen. Bei wirklichen Flüssigkeiten (oder Gasen) kommt freilich zu dieser Wirkung noch eine zweite hinzu: die Reibung der Flüssigkeit an dem festen Körper und in ihrem Innern, und eben diese Reibung hat zur Folge, daß nur ein Teil der kinetischen Energie, die der feste Körper abgibt, in der Flüssigkeit sich als solche wiederfindet, der Rest dagegen sich in andere Energie (Wärme) verwandelt. Indessen soll von diesem Teile der Wirkung als eines selbständigen Phänomens hier abgesehen und darum alle diejenigen Erscheinungen ausgeschlossen werden, bei denen er in erster Reihe maßgebend ist, also Erscheinungen, bei denen entweder die Form des festen Körpers (Scheibe, Platte, kleine Körperchen) oder die Natur der Flüssigkeit (Öl, Glyzerin u. s. w.) oder endlich die Art der Bewegung eine starke Reibungswirkung bedingt (s. Artikel „Reibung"). Die Flüssigkeit wird vielmehr in der Hauptsache als eine ideale betrachtet, der wesentliche Widerstand, den sie der Bewegung entgegenstellt, ist dann der oben zuerst betrachtete, den man als hydrodynamischen oder Trägheitswiderstand bezeichnen kann, und der Reibungswiderstand kommt dann für reale Flüssigkeiten nur als eine Art von Korrektion hinzu. Übrigens schließt die Betrachtung nicht nur Fälle ein, in denen ein fester Körper in einer Flüssigkeit, sondern auch solche, wo eine Flüssigkeit in einem festen Körper (Gefäße), oder wo Flüssigkeit um feste

Körper herum oder zwischen ihnen hindurch, oder endlich ganz allgemein, wo feste und flüssige Körper sich gemeinschaftlich bewegen.

Die Gliederung des Gebiets ergibt sich fast von selbst. Zunächst ist die Kinematik und Dynamik des allgemeinen Problems zu erledigen. Am einfachsten werden sich die Verhältnisse gestalten, wenn nur ein einziger Körper in der Flüssigkeit sich bewegt, und hier wieder macht es, wie sich zeigt, einen wesentlichen Unterschied aus, ob der Körper bezw. die Flüssigkeit einen einfach oder mehrfach zusammenhängenden Raum erfüllt; von der ersten Klasse sind Kugel, Zylinder, gewisse Rotationskörper und Ellipsoid, von diesen Ringe, Gitter u. s. w. am wichtigsten. Ein neues Problem ergibt sich bei Anwesenheit mehrerer Körper in der Flüssigkeit. Schließlich erhebt sich noch eine Reihe von speziellen, wenigstens kurz zu berührenden Fragen.

Das physikalische Interesse an den hier zu erörternden Erscheinungen erstreckt sich über das eigentliche Gebiet hinaus auf die Analogie mit gewissen elektrischen und magnetischen Erscheinungen, bei denen der Äther hypothetisch eine ähnliche Rolle spielt wie hier die Flüssigkeit, während den festen Körpern dort die elektrisierten bezw. magnetisierten Körper entsprechen. Das praktische Interesse bezieht sich naheliegenderweise auf das dynamische Schwimmen innerhalb oder an der Oberfläche des Wassers oder anderer Flüssigkeiten, also auf die Probleme der Schiffsbewegung u. s. w. Übrigens sind manche der folgenden Feststellungen auch für die Bewegung in Gasen gültig; bei der Spezialisierung wird aber in diesem Artikel die Inkompressibilität des Mediums vorausgesetzt.

Die Grundlage des ganzen Problems bilden natürlich die hydrodynamischen Gleichungen nebst den Bedingungen für die Oberflächen der in der Flüssigkeit befindlichen festen Körper. Die wesentlichste dieser Bedingungen ist offenbar die, daß die nach der Normale jener Oberfläche gerichtete Komponente der Geschwindigkeit der Flüssigkeit gleich der betreffenden Geschwindigkeitskomponente des Körpers sein muß, also insbesondere null, wenn dieser ruht. Die tangentialen Komponenten von Flüssigkeit und Körper andererseits sind voneinander zunächst unabhängig, soweit nicht die äußere Reibung eingreift.

1. Allgemeines.

Zweidimensionale Bewegung. Findet die Bewegung nur nach zwei Dimensionen des Raumes statt, ist sie in allen auf der dritten Richtung senkrechten Ebenen die gleiche, und sieht man von äußeren Kräften und von Wirbeln ab, so kann man wieder, wie bei den Flüssigkeitsstrahlen (p. 994), die Methode der komplexen Funktionen $\varphi + i\psi$ anwenden, und auch hier wird alsdann φ das Geschwindigkeitspotential, ψ die Stromfunktion, d. h. die Funktion, die, Konstanten gleichgesetzt, die Stromlinien liefert. Die Existenz eines Geschwindigkeitspotentials wird demgemäß im folgenden vorausgesetzt, Wirbelbewegungen bleiben ausgeschlossen; da bei idealen Flüssigkeiten niemals Wirbel entstehen können (s. Artikel „Wirbelbewegung"), so genügt man jener Forderung, wenn man annimmt, daß die zu untersuchenden Bewegungen aus dem Ruhezustand hervorgegangen sind.

Eine sehr allgemeine Formel für φ und ψ erhält man aus der Erwägung, daß, wenn eine Funktion $f(z)$ endlich, stetig, einwertig und mit endlichen Differentialquotienten begabt ist, in allen Punkten zwischen zwei konzentrischen Kreisen um den Anfangspunkt der Koordinaten diese Funktion in der Form

$$f(z) = A_0 + A_1 z + A_2 z^2 + \dots + B_1 z^{-1} + B_2 z^{-2} + \dots$$

dargestellt werden kann; für eine volle Kreisfläche kommt nur die erste Reihe, für die unbegrenzte Umgebung eines solchen Kreises nur die zweite Reihe zur

Anwendung. Setzt man nun $f(z) = \varphi + i\psi$, führt Polarkoordinaten r und ϑ ein und ersetzt A durch $P + iQ$, B durch $R + iS$, so erhält man:

$$(1)\quad \begin{cases} \varphi = P_0 + \sum_1^\infty r^n (P_n \cos n\vartheta - Q_n \sin n\vartheta) + \sum_1^\infty r^{-n} (R_n \cos n\vartheta + S_n \sin n\vartheta) \quad , \\ \psi = Q_0 + \sum_1^\infty r^n (Q_n \cos n\vartheta + P_n \sin n\vartheta) + \sum_1^\infty r^{-n} (S_n \cos n\vartheta - R_n \sin n\vartheta) \quad . \end{cases}$$

Mit Hilfe der FOURIERschen Integrale kann man hiernach alle Probleme behandeln, bei denen der Wert von φ bezw. $\partial\varphi/\partial n$ über kreisförmige Grenzen gegeben ist. Der einfachste Fall ist offenbar der eines unendlich langen Kreiszylinders, der sich mit gegebener Geschwindigkeit senkrecht zu seiner Achse durch eine in der Unendlickkeit ruhende Flüssigkeit bewegt. Die Geschwindigkeit der Bewegung des Zylinders sei G, ihre Richtung die x-Achse, der Radius a; die Grenzbedingung lautet alsdann:

$$(2)\qquad \frac{\partial\varphi}{\partial r} = G \cos\vartheta \quad \text{für} \quad r = a \quad ,$$

und das Resultat, d. h. die Bewegung der Flüssigkeit ist enthalten in den Formeln:

$$(3)\qquad \varphi = -\frac{G a^2}{r} \cos\vartheta \quad , \qquad \psi = \frac{G a^2}{r} \sin\vartheta \quad ;$$

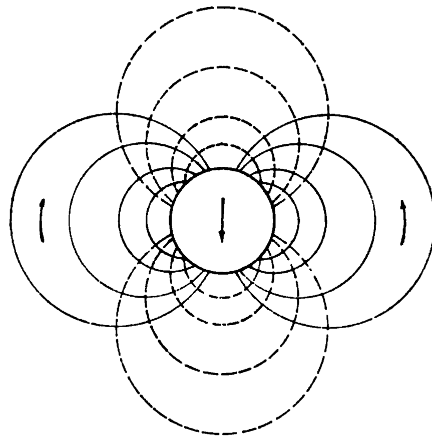
der Druck in einem Punkte der Zylinderoberfläche ergibt sich, soweit er von der Bewegung herrührt (hydrodynamischer Teil des Druckes)

$$(4)\qquad p = \varrho\left(\frac{dG}{dt}\cos\vartheta + G^2 \cos 2\vartheta - \tfrac{1}{2} G^2 + c\right)$$

und folglich der resultierende Druck auf den Mantel der Längeneinheit des Zylinders — dieser Druck P hat die Richtung der x-Achse —

$$(5)\qquad P = -\pi \varrho a^2 \frac{dG}{dt} \quad .$$

Für einen mit konstanter Geschwindigkeit sich bewegenden Zylinder ist also dieser Druck gleich null; ist die Bewegung des Zylinders beschleunigt, so drückt er auf die Flüssigkeit, bei verzögerter Bewegung drückt die Flüssigkeit auf ihn; mit dieser Beschleunigung bezw. Verzögerung ist der Druck proportional, außerdem aber ist er proportional der Masse der verdrängten Flüssigkeit. Niveaulinien bezw. Stromlinien sind die in der Flüssigkeit gelegenen Teile der die y-Achse bezw. x-Achse berührenden Kreise; in der Figur 366 sind erstere durch unterbrochene, letztere durch volle Linien dargestellt.[1]



Figur 366.

Auch für Zylinder, deren Querschnitt kein Kreis ist, kann man Lösungen des Problems finden; man darf aber nicht darauf bestehen, die Form dieses Querschnitts von vornherein anzugeben, sondern man muß, wie bei den

[1] Analoge Zeichnungen lassen sich in zahlreichen der folgenden Fälle machen.

Flüssigkeitsstrahlen (p. 994), für φ bezw. ψ irgend einen Wert wählen und dann zusehen, welche Form des Zylinderquerschnitts ihm entspricht. Dabei ergeben sich zwei Klassen von Fällen, die besonderes Interesse darbieten, nämlich solche, in denen der Zylinder eine fortschreitende, und solche, wo er eine drehende Bewegung ausführt.[1]

A) Bewegt sich der Zylinder geradlinig und senkrecht zu seiner Achse (also so, wie der oben betrachtete Kreiszylinder), so hat man, wenn die Bewegungsrichtung in die x-Achse, die Körperachse in die z-Achse fällt, irgend einen Ausdruck für ψ zu wählen und dann die Gleichung

$$\psi = Gy + \text{const} \tag{6}$$

zu bilden; dies führt zur Bestimmung der festen Grenzen, also der Natur und der Konstanten der Erscheinung. Hierdurch erhält man u. a. folgende Fälle.

1. Flüssigkeitsbewegung in einem geradlinig fortschreitenden zylindrischen Gefäß. Man wähle $\psi = Gy + \text{const}$, dann erhält man eine identische Gleichung und folglich den Satz: In einem Zylinder beliebiger Form, der parallel mit sich selbst fortschreitet, kann sich die Flüssigkeit bewegen wie ein fester Körper; falls der zylindrische Raum, den die Flüssigkeit erfüllt, einfach zusammenhängend ist, ist dies sogar die einzig mögliche Art der Bewegung. In der Wirklichkeit wird freilich die Flüssigkeit durch die Wirkung der Schwerkraft bezw. der Trägheit in schwingende Bewegung versetzt werden.

2. Elliptischer Zylinder in einer Flüssigkeit. Man wähle

$$\varphi + i\psi = Cie^{i(\xi + i\eta)} \quad , \quad \text{also} \quad \psi = Ce^{-\eta}\cos\xi \quad , \tag{7}$$

wo ξ und η mit x und y durch die Gleichung $x + iy = c\sin(\xi + i\eta)$ zusammenhängen. Man findet dann, daß die Bewegung einer Flüssigkeit, hervorgebracht durch die Fortschreitung eines elliptischen Zylinders mit den Halbachsen a und b durch die Formeln

$$\psi = Gb\sqrt{\frac{a+b}{a-b}}e^{-\eta}\cos\xi \quad \text{oder} \quad \psi = -Ga\sqrt{\frac{a+b}{a-b}}e^{-\eta}\sin\xi \tag{8}$$

dargestellt wird, je nachdem der Zylinder parallel der größeren oder der kleineren seiner Achsen fortschreitet.

Es sei bemerkt, daß diese Probleme eine praktische Bedeutung gewinnen, sobald sich Querschnitte ergeben, welche denen von Schiffen ähnlich sind. Dies ist zuerst RANKINE gelungen, und durch seine Untersuchungen, sowie die seiner Nachfolger ist es möglich geworden, für die günstigste Konstruktion von Schiffen gewisse, wenn auch nur im großen ganzen gültige Anhaltspunkte zu gewinnen. Das wichtigste und interessanteste hierher gehörige Problem betrifft die Form, die man dem horizontalen Schnitte des Fahrzeuges geben muß, um den hydrodynamischen Widerstand zu einem Minimum zu machen; und es hat sich gezeigt, daß man diesem Ziele nahe kommt, wenn man die Seitenlinien möglichst schwach krümmt, sie aber vorn und hinten möglichst scharf zusammenstoßen läßt. Jedoch gilt dies nur für die Horizontalschnitte vom Spiegel bis zu einer gewissen Tiefe, der untere Teil der Oberfläche muß im Gegenteil möglichst abgerundet werden, und damit hört das Problem auf, zweidimensionalen Charakters zu sein.

Zwei weitere Fälle fortschreitender zweidimensionaler Bewegung kann man leicht aus den oben (Artikel „Ausfluß", p. 998 f.) angeführten Fällen der Strömung gegen eine feste Wand (KIRCHHOFF) oder gegen einen Keil (BOBYLEFF) ableiten, wenn man sich umgekehrt den festen Körper bewegt, die Flüssigkeit ruhend vorstellt (s. w. u. Umkehrmethode).

[1] H. LAMB, Einl. in die Hydrodynamik, deutsch von REIFF, p. 132 u. ff.

B) Wenn sich der Zylinder mit der Winkelgeschwindigkeit w um seine Achse dreht, so hat man irgend einen erlaubten Wert von ψ zu wählen, diesen in die Gleichung

$$\psi = -\tfrac{1}{2}\omega(x^2 + y^2) + \text{const} \tag{9}$$

einzuführen und hierdurch die Natur und die Konstanten des Problems zu bestimmen. Es sei bemerkt, daß dieses Problem in analytischer Hinsicht analog ist dem St. Venantschen Problem der Torsion von Zylindern mit nicht kreisförmigem Querschnitt (p. 659). Interessante Fälle:

1. Bewegung der Flüssigkeit in einem rotierenden, elliptisch zylindrischen Gefäß. Wählt man

$$\psi = A r^2 \cos 2\vartheta = A(x^2 - y^2) \quad , \tag{10}$$

so ergibt sich, wenn a und b die Halbachsen des Gefäßes sind:

$$\psi = \tfrac{1}{2}\omega \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}(x^2 - y^2) \quad , \qquad \varphi = \omega \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} xy \quad . \tag{11}$$

Die Flüssigkeit ihrerseits übt auf den Zylinder eine Rückwirkung aus, und zwar rotiert letzterer so, als ob die Flüssigkeit ersetzt wäre durch einen festen Körper, dessen Trägheitsmoment in bezug auf die Rotationsachse

$$\tfrac{1}{2} M \frac{(a^2 - b^2)^2}{a^2 + b^2} \tag{12}$$

ist (M Masse der Flüssigkeit, bezogen ebenso wie das Trägheitsmoment auf die Längeneinheit derselben).

2. Rotierender elliptischer Zylinder in einer Flüssigkeit. Wählt man wieder die Werte wie im Falle A, 2, so erhält man die Bewegung einer Flüssigkeit, in der ein elliptischer Zylinder (Halbachsen a und b) mit der Winkelgeschwindigkeit ω um seine Achse rotiert; und zwar ergibt sich

$$\psi = \tfrac{1}{4}\omega(a+b)^2 e^{-2\eta}\cos 2\xi \quad , \qquad \varphi = -\tfrac{1}{4}\omega(a+b)^2 e^{-2\eta}\sin 2\xi \quad . \tag{13}$$

Die Kurven verlaufen ähnlich wie die in Figur 366 dargestellten.

3. Rotierendes dreikantiges Prisma in einer Flüssigkeit. Wählt man

$$\psi = A r^3 \cos 3\vartheta = A(x^3 - 3xy^2) \quad , \tag{14}$$

so wird

$$\psi = \frac{1}{6}\frac{\omega}{a} r^3 \cos 3\vartheta \quad , \qquad \varphi = -\frac{1}{6}\frac{\omega}{a} r^3 \sin 3\vartheta \quad , \tag{15}$$

und die hierdurch dargestellte Bewegung nimmt eine Flüssigkeit an, in der ein gleichseitig dreikantiges Prisma von der Seitenlänge $2\sqrt{3}\,a$ um seine Achse rotiert.

Dreidimensionale Bewegung. Potential- oder Umkehrmethode. Die Bewegung einer Flüssigkeit, in der ein fester Körper ruht, kann man ableiten, indem man erwägt, daß das Geschwindigkeitspotentional φ dieselbe Gleichung $\Delta\varphi = 0$, und zwar in demselben Raume erfüllt, wie das Massenpotential dieses festen Körpers, nämlich in dem ganzen Raume außerhalb des letzteren, d. h. in der ganzen Flüssigkeit. Beschränkt man sich daher auf stationäre Bewegungen, so daß φ von t unabhängig wird und durch die obige Gleichung (nebst den Grenzbedingungen) allein bestimmt ist, so erhält man durch Wahl irgend eines Massenpotentials zugleich ein Geschwindigkeitspotential. Die durch dasselbe charakterisierte Flüssigkeitsbewegung ist jedoch meist von geringem physikalischem Interesse, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil in Anbetracht des Nullwerdens des Massenpotentials im Unendlichen, die Flüssigkeit dort als ruhend gedacht werden muß, während doch in Wirklichkeit die Flüssigkeit von gewissen Stellen herströmt und nach anderen Stellen abfließt. Man gelangt somit notwendig zu

der Vorstellung, daß der Raum, dessen Massenpotential man benutzt hat, es ist, aus dem die Flüssigkeit hervorquillt, bezw. in dem sie verschwindet. Ebenso verhält es sich, wenn man, was im übrigen offenbar erlaubt ist, nicht ein Massenpotential selbst, sondern einen seiner Differentialquotienten zum Geschwindigkeitspotential wählt. Immerhin ist eine diese Probleme behandelnde Theorie, die insbesondere von englischen Physikern ausgebildet und von VOIGT[1] sehr übersichtlich dargestellt ist, die Theorie der Quellen und Senken (vgl. o. p. 959), interesssant genug, um hier wenigstens angedeutet zu werden. Wählt man nämlich für φ das Potential einer beliebigen Anzahl von Massenpunkten, also den Ausdruck

$$(16) \qquad \varphi = -\sum_h \frac{m_h}{r_h} \quad ,$$

so muß man, da für diese Massenpunkte selbst $\varphi = \infty$ wird, was physikalisch nicht zulässig ist, das Gebiet der zu betrachtenden Flüssigkeit dadurch begrenzen, daß man alle diese Punkte oder, genauer, kleine Kugeln um sie als Mittelpunkte, ausschließt. Diese Räume spielen für die Betrachtung nur insofern eine Rolle, als man sich aus ihnen Flüssigkeit in den der Betrachtung unterworfenen Raum einströmend oder aus letzterem in erstere ausströmend zu denken hat. Die Punkte der ersteren Art heißen Quellen, die der letzteren Art Senken, das während der Zeiteinheit gelieferte Flüssigkeitsvolumen die Ergiebigkeit. Besonders wichtig ist der Fall, daß zwei Quellpunkte von entgegengesetzt gleicher Ergiebigkeit einander unendlich nahe liegen; sie heißen dann ein Quellpaar und ihr Abstand ihre Achse. In diesem Falle erhält man nämlich als Geschwindigkeitspotential den Differentialquotienten des Massenpotentials einer Quelle nach der Achse des Quellpaares; und ebenso lassen sich die höheren Differentialquotienten durch kompliziertere Verbindungen von Quellen und Senken verwirklichen. Endlich ist noch der Fall eines Quellpaares zu nennen, dessen Achse nicht unendlich kurz, sondern im Gegenteil unendlich lang ist.

Zu physikalisch wichtigeren Fällen gelangt man, wenn man, unter V ein Massenpotential verstanden,

$$(17) \qquad \varphi = M \frac{\partial V}{\partial z} - z$$

wählt, mit der Grenzbedingung

$$(18) \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0$$

für die Oberfläche des festen Körpers. In der Unendlichkeit ($z = \infty$) wird hier nämlich

$$(19) \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0 \quad , \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0 \quad , \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = -1 \quad ;$$

man hat also die Erscheinung eines Flüssigkeitsstromes, dessen ursprünglich der Einheit gleiche und geradlinige Geschwindigkeit dadurch modifiziert wird, daß sich ihm ein ruhender fester Körper in den Weg stellt. Nimmt man nun statt dessen an, die Flüssigkeit ruhe in der Unendlichkeit, dafür aber bewege sich der feste Körper mit der Geschwindigkeit eins in entgegengesetzter Richtung, so bleibt die relative Bewegung dieselbe, und man erhält somit die Erscheinung der Bewegung, die in einer ursprünglich ruhenden Flüssigkeit dadurch hervorgerufen wird, daß ein fester Körper sich geradlinig und gleichförmig durch sie hindurchbewegt.

[1] W. VOIGT, Elementare Mechanik. Leipzig 1889. p. 348.

Zerlegungsmethode. Kinematischer Teil der Aufgabe. Die Umkehrmethode ist offenbar nur anwendbar, wenn es sich um geradlinige gleichförmige Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten handelt. Ist diese Bewegung dagegen allgemeinen Charakters, so muß man direkt zu Werke gehen, also von den Gleichungen ausgehen, welche für die Bewegung eines starren Körpers gelten (p. 346 u. f.). Diese Gleichungen beruhen auf den Beziehungen zwischen einem im Raume und einem im Körper festen Koordinatensystem und führen zu dem Ergebnis, daß man jede kleine Verrückung des Körpers zerlegen kann in sechs Komponenten, nämlich in drei Komponenten der Verschiebung und in drei Komponenten der Drehung. Wendet man dies auf die Geschwindigkeiten an, nennt die Komponenten der Verschiebungsgeschwindigkeit $u\,v\,w$, die der Drehungsgeschwindigkeit $p\,q\,r$ und (umgekehrt wie dort) $x\,y\,z$ die im Raume, $\xi\,\eta\,\zeta$ die im Körper festen Koordinaten, so erhält man

$$(20)\quad \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = u + (z-c)q - (y-b)r \quad , \\ \dfrac{dy}{dt} = v + (x-a)r - (z-c)p \quad , \\ \dfrac{dz}{dt} = w + (y-b)p - (x-a)q \quad . \end{cases}$$

Daher wird die Oberflächenbedingung, wonach die Normalkomponente der Geschwindigkeit hier für die Flüssigkeit und den festen Körper dieselbe sein muß:

$$(21)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\varphi}{\partial n} = \quad [u + (z-c)q - (y-b)r]\cos(n\,x) \quad , \\ \qquad + [v + (x-a)r - (z-c)p]\cos(n\,y) \quad , \\ \qquad + [w + (y-b)p - (x-a)q]\cos(n\,z) \quad . \end{cases}$$

Nun setze man nach Kirchhoff

$$(22)\quad \varphi = u\varphi_1 + v\varphi_2 + w\varphi_3 + p\varphi_4 + q\varphi_5 + r\varphi_6 \quad ,$$

zerlege es also ebenfalls in sechs Teilpotentiale, bestimme diese gemäß der gemeinsamen Gleichung $\Delta\psi = 0$ und gemäß den Oberflächenbedingungen

$$(23)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\varphi_1}{\partial n} = \cos(n\,x) \quad , \quad \dfrac{\partial\varphi_2}{\partial n} = \cos(n\,y) \quad , \quad \dfrac{\partial\varphi_3}{\partial n} = \cos(n\,z) \quad , \\ \dfrac{\partial\varphi_4}{\partial n} = (y-b)\cos(n\,z) - (z-c)\cos(n\,y) \text{ u. s. w.} \end{cases}$$

und setze endlich noch fest, daß φ stetig, im Unendlichen mit seinen Differentialquotienten null und überall eindeutig sei; der hierdurch ausgeschlossene Fall, daß die Flüssigkeit einen mehrfach zusammenhängenden Raum bildet, wird später betrachtet werden. Die Bewegung der Flüssigkeit infolge der gegebenen Bewegung des festen Körpers (u, v, w, p, q, r gegebene Funktionen von t) ist dann vollständig bestimmt.

Dynamischer Teil der Aufgabe. Die bisherigen Betrachtungen über die Anwendung der Zerlegungsmethode erledigen nur den einen Teil des Problems, den man als den kinematischen bezeichnen kann. Es wird nämlich aus der als gegeben betrachteten Bewegung des festen Körpers die dadurch hervorgerufene Bewegung der Flüssigkeit berechnet. Man hat nun noch den dynamischen Teil der Aufgabe hinzuzufügen, d. h. zu untersuchen, welche Bewegung die festen Körper und die Flüssigkeit ausführen, wenn gewisse gegebene Kräfte wirken.

Um das Problem allgemein zu behandeln, könnte man in die Formeln für die Bewegung eines starren Körpers die auf die Oberfläche desselben wirkenden

Drucke, berechnet in der obigen Weise, einsetzen. THOMSON und TAIT[1] und in allgemeinerer und etwas abweichender Weise KIRCHHOFF[2] haben aber gezeigt, daß man auf kürzerem Wege zum Ziele gelangt, wenn man von dem HAMILTONschen Prinzip (p. 941) ausgeht. In diesem Prinzip ist von der kinetischen Energie U und von der Arbeit der äußeren Kräfte V die Rede, und jede dieser beiden Größen zerfällt hier in den auf den starren Körper und in den auf die Flüssigkeit bezüglichen Teil, so daß das Prinzip die Form

$$\int_{t_0}^{t_1} [\delta(U_1 + U_2) + \delta(V_1 + V_2)]\, dt = 0$$

annimmt. Für den festen Körper ist U eine homogene Funktion zweiten Grades von u, v, w, p, q, r, deren Koeffizienten sich durch die Gestalt und Massenverteilung des Körpers bestimmen. Für die Flüssigkeit ist die kinetische Energie (ds ein Oberflächenelement des Körpers, n dessen Normale nach innen):

$$-\frac{\varrho}{2}\int \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial n}\, ds \quad , \tag{24}$$

also ebenfalls eine homogene Funktion zweiten Grades von u, v, w, p, q, r. Von den Kräften soll angenommen werden, daß sie ein einwertiges Potential haben. Aus den Eigenschaften des Potentials folgt dann (s. Artikel „Potentialtheorie"), daß, wenn überall Flüssigkeit sich befände, die Arbeit gleich null wäre; die Arbeit der auf die wirklich vorhandene Flüssigkeit wirkenden Kräfte ist daher entgegengesetzt gleich der Arbeit der Kräfte, die auf die vom festen Körper verdrängte Flüssigkeit wirken würde. Das Ergebnis lautet also: Auf die Bewegung des Körpers in der Flüssigkeit dürfen die Gleichungen für die Bewegung im leeren Raume (p. 346) mit zwei Modifikationen angewandt werden; es muß nämlich erstens U andere Koeffizienten erhalten, und zweitens müssen die auf den Körper wirkenden Kräfte vermindert werden um die Kräfte, die auf die von ihm verdrängte Flüssigkeit wirken würden.

Wirken keine Kräfte (was z. B. auch angenommen werden darf, wenn nur die Schwere wirkt, der feste Körper aber dieselbe Dichte wie die Flüssigkeit hat), so vereinfachen sich die allgemeinen Gleichungen durch Fortfallen der letzten Glieder, man kann leicht neun Integrale finden; und hat man u, v, w, p, q, r als Funktionen von t bestimmt, so erfordert die vollständige Lösung des Problems, d. h. die Bestimmung der zwölf Größen $\alpha\beta\gamma$ nur noch die Ausführung von Quadraturen.

Auf dieser Grundlage ist nun die Theorie von neueren Mathematikern, wenn auch nicht allgemein, doch unter relativ allgemeinen Voraussetzungen durchgeführt bezw. gelöst worden. Die Rechnung geht der in der allgemeinen Dynamik (p. 346 ff.) wiedergegebenen ganz parallel, ist aber hier naturgemäß noch verwickelter, so daß auf die Wiedergabe der Formeln verzichtet werden und eine allgemeine Andeutung genügen muß; das Nähere findet man in den Originalabhandlungen von CLEBSCH, H. WEBER u. A. sowie in den zusammenfassenden Darstellungen von LOVE, H. WEBER und W. WIEN.

Zunächst ergibt sich, wie schon KIRCHHOFF gezeigt hat, durch Nullsetzen der Drehungsgeschwindigkeiten ein partikuläres Integral:

$$p = 0 \quad , \quad q = 0 \quad , \quad r = 0 \quad , \quad u : v : w = \frac{\partial U}{\partial u} : \frac{\partial U}{\partial v} : \frac{\partial U}{\partial w} \quad . \tag{25}$$

---

[1] THOMSON u. TAIT, Nat. Phil. 1867. p. 264; Handbuch der theoretischen Physik 1. 293. Grundlegende Abhandlungen von W. THOMSON sind ferner: Proc. Roy. Soc. Edinb. 7. 384. 668. 1872. — [2] G. KIRCHHOFF, CRELLES Journ. 71. 237. 1869; Ges. Abh., p. 376.

Hierin liegt der wichtige Satz: **In jedem festen Körper läßt sich ein dreiachsiges Ellipsoid konstruieren, dessen Achsen die ausgezeichnete Eigenschaft haben, daß in ihren Richtungen der Körper ohne Drehung durch die Flüssigkeit fortschreiten kann**; und zwar sind das die einzigen Richtungen von dieser Eigenschaft. Das betreffende Ellipsoid hat die Gleichung:

$$U = \text{const} \quad . \tag{26}$$

Im allgemeinen Falle, wo u, v, w, p, q, r von null verschieden sind, kann man den Ausdruck für die kinetische Energie und damit die Bewegungsgleichungen wesentlich vereinfachen, wenn man das Koordinatensystem und namentlich seinen Anfangspunkt im Körper geeignet wählt, und wenn man ferner an Stelle bezw. neben den sechs Geschwindigkeitsgrößen die entsprechenden Bewegungsmomente $\mathfrak{u}, \mathfrak{v}, \mathfrak{w}, \mathfrak{p}, \mathfrak{q}, \mathfrak{r}$ einführt, die mit jenen als Differentialquotienten der kinetischen Energie nach ihnen ($\mathfrak{u} = \partial U / \partial u$) verknüpft sind. Eine weitere Vereinfachung tritt ein, wenn keine Kräfte wirken, was z. B. auch dann der Fall ist, wenn zwar die Schwerkraft wirkt, die Flüssigkeit und der feste Körper aber dasselbe spezifische Gewicht haben; es fallen dann die betreffenden Glieder weg, und man erhält die Grundgleichungen:

$$\left\{\begin{array}{ll} \dfrac{d\mathfrak{u}}{dt} = \mathfrak{v}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{r}} - \mathfrak{w}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{q}}\,, & \dfrac{d\mathfrak{p}}{dt} = \mathfrak{v}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}} - \mathfrak{w}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{v}} + \mathfrak{q}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{r}} - \mathfrak{r}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{q}}\,, \\ \dfrac{d\mathfrak{v}}{dt} = \mathfrak{w}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{p}} - \mathfrak{u}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{r}}\,, & \dfrac{d\mathfrak{q}}{dt} = \mathfrak{w}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{u}} - \mathfrak{u}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}} + \mathfrak{r}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{p}} - \mathfrak{p}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{r}}\,, \\ \dfrac{d\mathfrak{w}}{dt} = \mathfrak{u}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{q}} - \mathfrak{v}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{p}}\,, & \dfrac{d\mathfrak{r}}{dt} = \mathfrak{u}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{v}} - \mathfrak{v}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{u}} + \mathfrak{p}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{q}} - \mathfrak{q}\dfrac{\partial U}{\partial \mathfrak{p}}\,. \end{array}\right. \tag{27}$$

Diese Gleichungen bilden mit den Definitionsgleichungen zusammen ein System von zwölf Gleichungen, es müssen also zwölf Integrale existieren. Statt dessen kann man auch die Gleichungen für die Eulerschen Winkel aufstellen, deren es zwar achtzehn, aber mit sechs Beziehungen zwischen den Winkeln, gibt, die also ebenfalls zwölf Integrale haben. Von diesen sind drei, nämlich

$$U = C_1 \quad , \qquad \mathfrak{u}^2 + \mathfrak{v}^2 + \mathfrak{w}^2 = C_2 \quad ; \qquad \mathfrak{p}\mathfrak{u} + \mathfrak{q}\mathfrak{v} + \mathfrak{r}\mathfrak{w} = C_3 \quad , \tag{28}$$

ohne weiteres hinzuschreiben. Sechs neue erhält man als Ausdruck des Schwerpunktssatzes, speziell hier, wo keine Kräfte wirken, als Ausdruck des Satzes von der Erhaltung des Schwerpunkts; d. h. die Komponenten der Bewegungsmomente nach dem im Raume festen Koordinatensystem dürfen nicht von der Zeit abhängen. Damit sind zugleich die Eulerschen Winkel als Funktionen der Zeit bestimmt. Von den noch übrigen drei Integralen genügt es, wie Clebsch gezeigt hat, noch eines zu kennen, um das ganze Problem auf Quadraturen zurückgeführt zu haben. Am einfachsten wird die Rechnung, wenn dieses zehnte Integral oder, wie man es meist (unter Zurückstellung der sechs Schwerpunktsintegrale) nennt, dieses vierte Integral ebenfalls eine homogene quadratische Funktion von u, v, w, p, q, r ist und hier wieder am einfachsten, wenn nur die sechs Quadrate in der lebendigen Kraft vorkommen:

$$U = A_1 u^2 + A_2 v^2 + A_3 w^2 + B_1 p^2 + B_2 q^2 + B_3 r^2 \tag{29}$$

und wenn außerdem zwischen den betreffenden sechs Koeffizienten die Beziehung

$$B_1\left(\frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_3}\right) + B_2\left(\frac{1}{A_3} - \frac{1}{A_1}\right) + B_3\left(\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2}\right) = 0 \tag{30}$$

besteht. An diesen, von Clebsch behandelten Fall knüpft H. Weber seinerseits an, und es ist ihm gelungen, für den Fall, daß von den obigen Konstanten

eine, nämlich C_3, null ist, sämtliche, die Lage des Körpers bestimmende Größen durch Thetafunktionen zweier Variabler darzustellen, deren Argumente lineare Funktionen der Zeit sind.

Die Größen u, v, w, p, q, r lassen sich auffassen als die Komponenten eines Impulses, durch dessen plötzliches Angreifen am Körper die gegenwärtige Bewegung des Systems aus der Ruhe hervorgegangen gedacht werden kann; und zwar ist jener Impuls vom Charakter eines Bohrs oder Renks (p. 264), d. h. aus Kraftimpuls und Kräftepaarimpuls zusammengesetzt. Die Theorie dieser Vorstellung ist zuerst von Sir W. THOMSON in seiner Vortexmotion gegeben worden, auf das Problem der Bewegung eines starren Körpers in einer Flüssigkeit scheint sie zuerst LAMB in seiner Hyprodynamik angewandt zu haben; man vergleiche auch die ganz entsprechende KLEIN-SOMMERFELDsche Kreiseltheorie (p. 421). Die Lösung von H. WEBER bezieht sich nun offenbar auf den Fall, daß der Impuls von reinem Kraftcharakter, ohne Kräftepaar, ist. KÖTTER geht nun zu dem allgemeinen Falle über, wo auch ein impulsives Moment vorhanden ist, und zeigt, daß sich alsdann jene Komponenten durch eine besondere Art von Thetafunktionen dreier Argumente darstellen lassen, von denen eines konstant ist, die beiden anderen lineare Funktionen der Zeit sind — Thetafunktionen, die sich in einfach unendliche Thetareihen des konstanten und in zweifach unendliche Thetareihen der variablen Elemente zerlegen lassen; damit ist aber auch dieses allgemeinere Problem gelöst. Da sich auf dem direkten Wege keine übersichtlichen Formeln ergeben, hat KÖTTER die Methode benutzt, den allgemeinen Fall durch eine gewisse Substitution aus dem speziellen abzuleiten.

Auch der entgegengesetzte Fall, wo *u*, *v*, *w* null sind und nur die Drehungskomponenten existieren, läßt sich vollständig lösen; man vergleiche hierzu das Lehrbuch von LAMB, eine Abhandlung von CRAIG und eine solche von LOVE. LAMB stellte fest, daß sich in diesem Falle der Körper auf drei zueinander senkrechten Schraubenlinien bewegen kann, die sich im allgemeinen nicht schneiden, sondern längs dreier Kanten eines Parallelepipedons liegen; er wies die Integrierbarkeit der Gleichungen, und zwar auch für nichtstationäre Bewegung, nach und gab hierfür eine geometrische Darstellung. Die wirkliche Integration hat LOVE unternommen. Die Winkelgeschwindigkeit und die Orientierung des Körpers werden als Funktionen der Zeit ausgedrückt, jede Komponente der ersteren ist eine doppelt periodische Funktion zweiter Gattung von einer der Zeit proportionalen Größe mit bestimmten Konstanten. Die von dem Körper nach einer der festen Achsen zurückgelegte Strecke, die Achse des impulsiven Kräftepaares wird in ähnlicher Weise ausgedrückt, die nach den beiden anderen zurückgelegten Strecken werden auf Quadraturen zurückgeführt.

In neuerer Zeit haben sich noch zahlreiche Mathematiker mit dem Problem befaßt, unter ihnen sind MINKOWSKI, HALPHEN, LIOUVILLE, STECKLOW, OLSSON, TREVISAN, LORENTZ und EVERS, hervorzuheben. LIOUVILLE wendet dabei ein eigenartiges Verfahren, betreffend quadratische Formen an, zeigt, daß die von CLEBSCH aufgestellten hinreichenden Bedingungen für sein Integral auch die notwendigen sind, und leitet dann ein allgemeineres Integral, das dasjenige von CLEBSCH mit umfaßt, ab; es ist ein ganzes, unzerlegbares Polynom und nicht höher als vom sechsten Grade; zum Schlusse werden noch allgemeinere Bedingungen aufgestellt, für die sich aber die Rechnung als undurchführbar erweist. — In ähnlicher Weise gehen auch LIAPUNOW und STEKLOW vor; sie stellen die Bedingungen — und zwar von den LIOUVILLEschen verschiedene — auf, unter denen ein viertes Integral existiert, und diese enthalten einen Spezialfall, in dem noch ein fünftes vorhanden ist. — TREVISAN weist u. a. nach, daß die kinetische Energie die KIRCHHOFFsche Form immer dann annimmt, wenn in dem Körper Symmetrie der Form und Dichte in bezug auf zwei zueinander nicht orthogonale Ebenen besteht. — OLSSON untersucht die Frage nach den allgemeinsten Körper-

formen, die noch zur Integrierbarkeit durch Thetafunktionen führen; ferner behandelt er die Bewegung parallel einer festen Ebene sowie den, wo die Translationsresultante während der ganzen Bewegung in einer im Körper festen Ebene liegen bleibt. — Neuerdings kommt STECKLOW wieder auf das Problem zurück, nimmt an, daß daš Verhältnis der Dichte der Flüssigkeit zur Masse des Körpers klein sei, und beweist — bei Abwesenheit äußerer Kräfte — die Existenz unendlich vieler periodischer Lösungen.[1]

Schließlich ist auf eine Arbeit von CHREE[2] hinzuweisen, in der das Fallen eines nicht starren, sondern elastischen Körpers in einer Flüssigkeit unter gewissen Voraussetzungen untersucht und der Weg zur Lösung angegeben ist.

2. Spezielle Fälle.

Anwendung auf besondere Körperformen. Die Kugel. Die vorstehend skizzierte Theorie ist nun für bestimmte Körperformen zu spezialisieren, soweit das nicht schon — nämlich für die Zylinderformen — oben geschehen ist. Den einfachsten Fall dreidimensionaler Bewegung bietet jedenfalls die Kugel dar; sie ist bereits von POISSON, STOKES und DIRICHLET behandelt worden, und es ist neuerdings wiederholt auf sie zurückgekommen worden. Ist der Radius der Kugel R, so ist ihr Massenpotential, die Dichte gleich eins vorausgesetzt, im Abstand r von ihrem Mittelpunkte:

$$V = \frac{4\pi}{3} \frac{R^3}{r} \quad ; \tag{31}$$

betrachtet man zunächst die ruhende Kugel im Strome der Flüssigkeit, so muß die Gleichung (18) erfüllt werden und zu diesem Ende

$$M = \frac{3}{8\pi} \tag{31'}$$

gesetzt werden; damit wird nach Gleichung (17) das Geschwindigkeitspotential:

$$\varphi = -\left(\frac{R^3}{2r^3} + 1\right) z \quad . \tag{32}$$

Diskutiert man diese Formel für die verschiedenen Orte in der Flüssigkeit und besonders für die ausgezeichneten Punkte der Kugeloberfläche, so erhält man folgendes Ergebnis: In größerer Entfernung von der Kugel, stromaufwärts, strömen alle Flüssigkeitsteilchen geradlinig und parallel, nämlich in der negativen z-Richtung, und zwar mit der Geschwindigkeit eins. Im mittelsten, axialen Faden, d. h. in demjenigen, der auf den vordersten Punkt der Kugel zugeht, nimmt die Geschwindigkeit mehr und mehr ab, je mehr das Teilchen sich diesem Punkte

[1] THOMSON u. TAIT, Handbuch der theoretischen Physik **1.** 296. — G. KIRCHHOFF, CRELLES Journ. **71.** 237. 1870. — A. CLEBSCH, Math. Ann. **3.** 238. 1870. — H. WEBER, ibid. **14.** 173. 1881. — RIEMANN-WEBER, Die partielle Differentialgleichung in der math. Phys. **2.** 390; Ges. Ahh. **376.** — H. LAMB, Einleitung in die Hydrodynamik. Freib. 1884. — TH. CRAIG, Am. Journ. of math. **2.** 1879. — J. PURSER, Phil. Mag. (5) **6.** 1878. — C. NEUMANN, Hydrodynamische Untersuchung. Leipzig 1883. — H. MINKOWSKI, Minimalsätze, Zerlegung der kinetischen Energie u. s. w. (Berl. Ber. 1888. — F. KÖTTER, Berl. Ber. 1891. p. 47; CRELLES Journ. **109.** 51. — A. E. H. LOVE, Proc. Cambr. Phil. Soc. **6.** 269. 1889. — O. OLSSON, N. Acta Soc. Upsala (3) **15.** I. 1. 1892. — E. TREVISAN, Nuov. Cim. (4) **2.** 175. 1895. — LIAPUNOW, Comm. Soc. math. Charkow **4.** 1893. — R. LIOUVILLE. C. R. **123.** 874. 1896. — W. STEKLOW, C. R. **123.** 1252. 1896; **135.** 526. 1902; Ann. de Toulouse (2) **4.** 171. 1902. — W. WIEN, Lehrbuch der Hydrodynamik, p. 127. — H. A. LORENTZ, Zitt. Akad. Wet. Amst. 1896/97. p. 168. — E. J. EVERS, Inaug.-Diss. Leiden 1897. — [2] C. CHREE, Proc. Roy. Soc. **68.** 235. 1901.

nähert, und wird an ihm selbst, wie es sein muß, null; es würde also hier, wenn es sich bloß um einen einzigen Flüssigkeitsfaden und damit nur um eine Abstraktion handelte, Stauung der Flüssigkeit am vorderen Kugelpole eintreten. In den den Mittelfaden umgebenden Fäden verwandelt sich bei Annäherung an die Kugel die rein axiale Bewegung in eine zuerst zunehmend, dann wieder abnehmend schräge, am Äquator der Kugel ist sie wieder rein axial, ihre Geschwindigkeit aber um die Hälfte größer als in der Ferne. Für die weiter seitlichen Fäden findet eine ähnliche Richtungs- und Geschwindigkeitsänderung statt, aber in geringerem Maße, das Maximum findet ebenfalls in der Äquatorebene der Kugel statt, erhebt sich aber desto weniger über eins, je entfernter vom Kugeläquator selbst der Faden diese Ebene schneidet. Hinter dieser Ebene wiederholt sich das beschriebene Spiel in genau umgekehrter Folge; am hinteren Kugelpole entsteht fortwährend ein axialer Faden, die Äquatorfäden biegen nach der Achse hin um u. s. w.; in großer Entfernung von der Kugel ist die Richtung aller Fäden wieder axial und die Geschwindigkeit eins.

Es ist nun nicht schwer, von diesem Falle der im gleichförmigen Strome ruhenden Kugel den Übergang zu machen zu einer in ursprünglich ruhender Flüssigkeit geradlinig und gleichförmig fortschreitenden Kugel und die Bewegung anzugeben, in die die Flüssigkeit dabei gerät: Die den Kugelpolen angelagerten beiden Flüssigkeitsteilchen erhalten die volle Geschwindigkeit der Kugel, die daran sich anschließenden axialen Teilchen eine desto kleinere, je weiter sie von den Kugelpolen abstehen; die den Äquator benetzenden Teilchen fließen mit der halben Kugelgeschwindigkeit rückwärts, die seitlich weiter abstehenden ebenfalls rückwärts, aber nicht so stark; in großer axialer oder seitlicher Entfernung von der Kugel bleibt alles nach wie vor merklich in Ruhe.

Soweit die geradlinig-gleichförmige Bewegung. Für jede andere muß man die Zerlegungsmethode anwenden. Bei der Kugel aber bleiben offenbar Drehungen ohne Einfluß, weil sie an der Konfiguration des von der Kugel eingenommenen Raumes nichts ändern; es ist daher auch gleichgültig, ob man die im Raume festen Koordinaten x, y, z oder die im Körper festen ξ, η, ζ benutzt; tut man das letztere und setzt

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = r^2 \quad ,$$

so erhält man das Geschwindigkeitspotential in der Form:

$$\varphi = \frac{R^3}{2}\left(u\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\xi} + v\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\eta} + w\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\zeta}\right) \quad . \tag{33}$$

Dieser Wert ist, wenn von äußeren Kräften zunächst abgesehen wird, in die Formel

$$p = -\frac{\varrho}{2}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right] - \varrho\frac{\partial\varphi}{dt} + \text{const} \tag{34}$$

für den Druck einzusetzen, den die Flüssigkeit auf die Oberfläche der Kugel ausübt; und das ist alsdann über die ganze Kugeloberfläche zu integrieren. Dabei heben sich wegen der Symmetrie der Kugel gegen die Äquatorebene die von dem ersten Gliede herrührenden Glieder paarweise weg, da dieser Ausdruck das Quadrat der Geschwindigkeit darstellt; der Rest ergibt zunächst:

$$p = \frac{\varrho}{2}R^3\left(\frac{du}{dt}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\xi} + \frac{dv}{dt}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\eta} + \frac{dw}{dt}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\zeta}\right) \quad . \tag{35}$$

Diese Formel liefert, in Worte gefaßt, das merkwürdige, von DIRICHLET

gefundene Resultat, daß die Einwirkung der Flüssigkeit auf die Bewegung der Kugel eine homogene lineare Funktion der Beschleunigungskomponenten dieser Bewegung ist und folglich mit ihnen null wird. Bewegt sich also eine Kugel mit gegebener Anfangsgeschwindigkeit ohne Einwirkung von Kräften in einer unendlichen, in großer Ferne ruhenden, idealen, nicht wirbelnden Flüssigkeit, so behält sie diese Geschwindigkeit der Größe und Richtung nach bei, gerade als ob die Flüssigkeit nicht vorhanden wäre. Das in diesem Satze liegende Paradoxe verschwindet, wenn man bedenkt, daß erstens eine wirkliche Flüssigkeit innere und äußere Reibung besitzt, und daß zweitens bei der Bewegung möglicherweise Unstetigkeitsflächen (ähnlich wie bei Strahlen) entstehen, während im obigen natürlich Kontinuität vorausgesetzt ist. Es wird hiervon noch später die Rede sein.

Führt man jetzt die angedeutete Integration aus, indem man die x-Achse in die Richtung der augenblicklichen Beschleunigung legt, so erhält man:

$$P = -\frac{2\pi}{3} R^3 \varrho \frac{du}{dt} \quad , \tag{36}$$

in Worten: der Widerstand der Flüssigkeit gegen die beschleunigte Bewegung der Kugel ist gleich dem Produkt dieser Beschleunigung in die Hälfte der von der Kugel verdrängten Flüssigkeitsmasse. Für den Zylinder hatte sich oben ein ähnlicher Satz [Gleichung (5)] ergeben, es kam aber dort die ganze, hier dagegen kommt nur die halbe verdrängte Flüssigkeitsmasse in Betracht. Man kann das auch so ausdrücken, daß man sagt: durch die Flüssigkeit erscheint die Masse des festen Körpers vergrößert, bei Zylinder und Kugel (und nur bei diesen) ist das aber auch der einzige Effekt; der Wert der kinetischen Energie bleibt ungeändert der gleiche wie im leeren Raume.

Führt man jetzt die auf den Kugelmittelpunkt wirkende Kraft K ein, die im leeren Raume eine bestimmte Beschleunigung erzeugen würde, und nennt man M die Masse der Kugel, m die Masse der verdrängten Flüssigkeit, so muß man, um ihr in der Flüssigkeit dieselbe Beschleunigung zu erteilen, auf den Mittelpunkt die Kraft

$$K' = K \frac{M + \frac{m}{2}}{M} \tag{37}$$

wirken lassen; oder umgekehrt: Unter dem Einfluß einer gegebenen Kraft bewegt sich eine Kugel in einer Flüssigkeit nur mit derjenigen Beschleunigung, die sie unter Wirkung derselben Kraft im leeren Raume annehmen würde, wenn ihre Masse um die halbe Masse der verdrängten Flüssigkeit vergrößert würde; sie bewegt sich so, als ob sie diese flüssige Masse mitschleppen müßte. Ist die gedachte Kraft die Schwere und zieht man auch noch deren statische Wirkung in Betracht, so muß man noch den Auftrieb (p. 406) berücksichtigen. Die Beschleunigung ist also nicht g, sondern

$$g' = g \frac{M - m}{M + \frac{m}{2}} \quad ,$$

wo man M und m auch als Dichten auffassen kann. Also speziell für Wasser, wenn d die Dichte des festen Körpers ist:

$$g' = g \frac{d - 1}{d + \frac{1}{2}} \quad ; \tag{38}$$

je nachdem also $d > 1$, $d = 1$, $d < 1$ ist, fällt die Kugel beschleunigt, gleichförmig oder verzögert durch das Wasser hinab.

Auf einem eigenartigen Wege hat RIECKE das Kugelproblem behandelt, nämlich mit Benutzung der Lehre von den Quellen und Senken. Betrachtet man zunächst den Fall einer einfachen Quelle, die auf dem negativen Zweige der x-Achse in unendlicher Entfernung liegt, so hat man, wenn ϱ die Entfernung eines Punktes von der x-Achse ist, für das Geschwindigkeitspotential und die Stromfunktion (p. 952) die Ausdrücke:

$$(39) \qquad \varphi = c x \quad , \qquad \psi = \frac{c}{4} \varrho^2 \quad .$$

Betrachtet man zweitens den Fall eines auf der x-Achse, im endlichen liegenden Quellpaares (Quelle und Senke von gleicher Stärke) und bezeichnet man mit r die Entfernung eines Punktes von ihm, so hat man

$$(40) \qquad \varphi = 2 a e \cdot \frac{x}{r^3} \quad , \qquad \psi = - a e \frac{\varrho^2}{r^3} \quad ;$$

$2a$ ist der Abstand zwischen Quelle und Senke, e die Ergiebigkeit der Quelle, das Produkt $2ae$, das Moment des Paares, soll endlich sein. Kombiniert man nun beide Fälle, so daß man die Ausdrücke

$$(41) \qquad \varphi = \left(c + 2 a e \cdot \frac{1}{r^3}\right) x \quad , \qquad \psi = \left(\frac{c}{4} - \frac{a e}{r^3}\right) \varrho^2$$

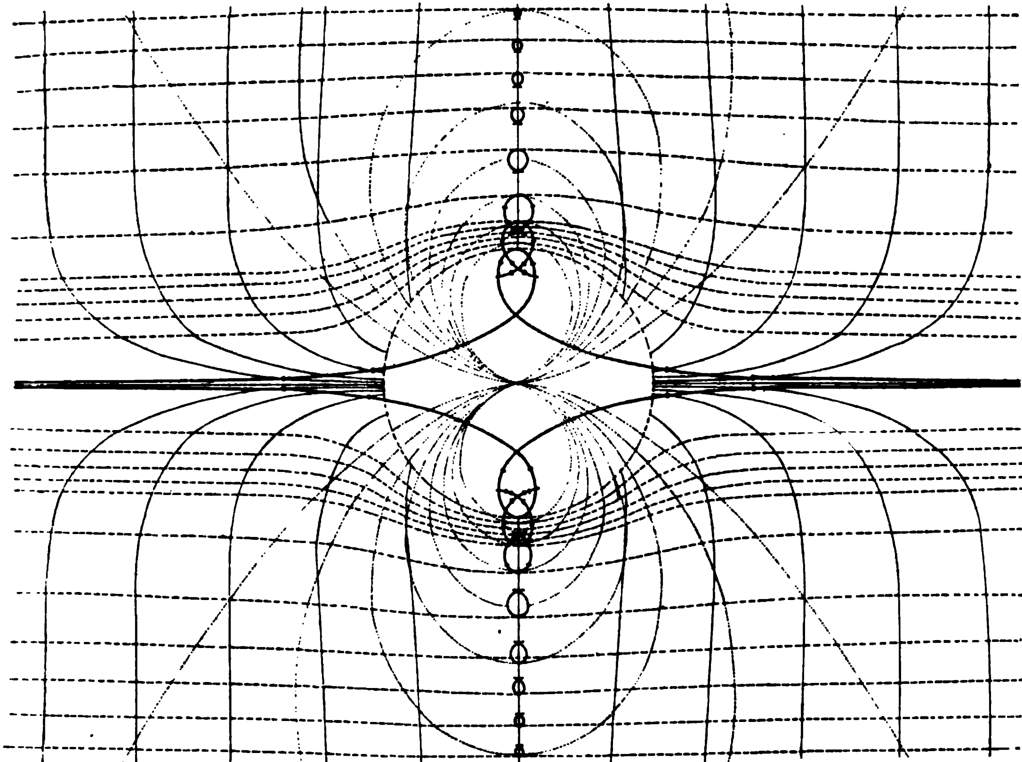
erhält, so erhält man als Stromlinie $\psi = 0$ einen Kreis um den Doppelpunkt als Mittelpunkt mit dem Radius

$$R = \sqrt[3]{\frac{4 a e}{c}}$$

und durch Rotation dieses Kreises um die x-Achse eine entsprechende Kugel; außerdem gehören zu der gedachten Stromlinie noch die beiden Zweige der x-Achse. Da nun die Bewegung der Flüssigkeit außerhalb jener Kugel ganz unabhängig von der innerhalb ist, kann man die Kugel in eine wirkliche Kugel aus festem Material verwandeln und erhält so die Erscheinung der Modifikation, die ein gerader, gleichförmiger Strom (Geschwindigkeit c) durch eine feste Kugel erfährt. Dabei ist es jetzt leicht, ein mannigfaltiges Bild des Vorgangs zu gewinnen, wie es Figur 367 in einem Hauptschnitt darstellt. Die von der entfernten Quelle herrührenden Stromlinien sind weggelassen, da sie wegen ϱ = const einfach gerade, der x-Achse parallele Linien sind. Die von dem Quellpaare herrührenden Stromlinien sind punktiert, die wahren, durch Superposition beider Fälle sich ergebenden Stromlinien sind gestrichelt; es sind die bereits früher beschriebenen. Die schwach ausgezogenen Linien zeigen die Gestalten, die ein zu bestimmter Zeit radial in der Äquatorebene der Kugel liegender Faden vorher und nachher aufweist. Denkt man sich schließlich noch, wie früher, über das Ganze eine Rückwärtsgeschwindigkeit des Systems gleich c gelagert, so hat man die fortschreitende Kugel im ursprünglich ruhenden Strome, und die stark ausgezogenen Linien geben die wirklichen Bahnen von Teilchen, die zur gleichen Zeit auf einem äquatorialen Durchmesser liegen; wie man sieht, sind es im wesentlichen wellenartige, aber nicht ganz geschlossene Bahnen, d. h. die Kugel läßt, außer ihrer vorübergehenden Wirkung, auch eine dauernde Spur zurück, eine Spur, die freilich nur in großer Nähe relativ beträchtlich ist, nach den Seiten aber noch schneller als die vorübergehende Bahn an Bedeutung abnimmt.

Bisher ist die Kugel als homogen vorausgesetzt worden. MICHAELIS und KÖTTER haben indessen gezeigt, daß auch bei ungleichförmiger Massenverteilung ein dem DIRICHLETschen ähnlicher Satz gilt. Ein gewisser ausgezeichneter Punkt nämlich, und zwar derjenige, der die Verbindungslinie zwischen

Schwerpunkt und Mittelpunkt nach dem Verhältnis der mitgeführten zur eigenen Masse teilt, bewegt sich nämlich immer noch geradlinig und gleichförmig, während alle anderen Drehungen erfahren.[1]



Figur 367.

Schwingungen. In ähnlicher Weise wie die fortschreitende Bewegung kann man die Schwingungen behandeln. Die Bewegungsgleichung lautet, wenn K und K' die Trägheitsmomente der Kugel — oder auch eines anders geformten Körpers — und der mitgeschleppten Flüssigkeitsmasse, M und M' die entsprechenden Massen sind, r die Entfernung des Schwerpunktes des Körpers (bei nicht homogenen Körpern des wegen des Auftriebs korrigierten Schwerpunkts) von der Achse und φ der Winkel ist:

$$(K + K')\frac{d^2\varphi}{dt} = -(M - M')gr\sin\varphi \quad ,$$

und die korrespondierende Länge des einfachen Pendels ist:

$$l = \frac{K + K'}{r(M - M')} \quad , \tag{42}$$

wo speziell für die Kugel $K = Mr^2 + \frac{2}{5}Ma^2$, $K' = \frac{1}{2}M'r^2$ zu setzen ist; man vgl. oben in den Artikeln „Pendel“ und „Hydrostatik“, sowie weiter unten im Artikel „Aerodynamik“.

[1] S. D. Poisson, Mém. Acad. Sciences, Paris, **11.** 521. 1832. — G. G. Stokes, Cambr. Phil. Trans. **8.** 105. 1843; Papers **1.** 17. — P. G. L. Dirichlet, Berl. Mon.-Ber. 1852. p. 12. — E. Riecke, Gött. Nachr. 1888. p. 347. — Michaelis, Arch. Néerl. **3.** 163. 1868. — F. Kötter, Verh. phys. Ges. Berl. 1887. p. 93; Arch. d. Math. u. Phys. (4) **6.** 157. 1888.

Einfluß der Reibung. Die skizzierten Verhältnisse modifizieren sich nicht unwesentlich, wenn die innere Reibung berücksichtigt wird, durch die sich eine wirkliche Flüssigkeit von einer idealen unterscheidet. Man muß alsdann von den Reibungsgleichungen (vgl. Artikel „Reibung") ausgehen, und diese enthalten ein Glied, das mit dem Reibungskoeffizienten η behaftet ist. Es können deshalb hier nur einige Andeutungen gegeben werden, mit dem Bemerken, daß das Problem für die Kugel und den Zylinder u. a. von STOKES, O. E. MEYER, LAMB, v. HELMHOLTZ, BASSET theoretisch behandelt worden ist, mit besonderer Berücksichtigung der wichtigsten Sonderfälle, also der geradlinigen Bewegung, der Pendelschwingungen und der Drehschwingungen. Was zunächst die geradlinige Bewegung unter der Wirkung einer konstanten Kraft betrifft, also z. B. das Herabfallen einer Kugel in einer zähen Flüssigkeit unter Wirkung der Schwere — oder auch den senkrechten Wurf gegen die Schwere —, so sei Grundgleichung und Lösung in der BASSETschen Form wiedergegeben. Es seien r und ϑ Polarkoordinaten von leicht ersichtlicher Bedeutung, es bedeute D die Operation

$$D = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin\vartheta}{r}\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) \quad ,$$

es sei η die Reibungskonstante und ψ die Stromfunktion, so lautet die Grundgleichung:

$$D\left(D - \frac{1}{\eta}\,\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = 0 \quad ;$$

wenn ferner ϱ die Dichte der Flüssigkeit, σ die der Kugel, a deren Radius ist und zur Abkürzung

$$\text{(42a)} \qquad f = \frac{(\sigma - \varrho)g}{\sigma + \frac{1}{2}\varrho} \quad , \qquad k = \frac{9\,\varrho}{a^2(2\,\sigma + \varrho)} \quad , \qquad \lambda = k\eta \quad ,$$

$$\text{(42b)} \qquad \varphi(t) = \int_0^t e^{-\lambda\tau}(t - \tau)^{-1/2}\,d\tau$$

gesetzt wird, so ergeben sich für Beschleunigung und Geschwindigkeit (v_0 deren Anfangswert) die folgenden Ausdrücke:

$$\text{(43)} \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= f e^{-\lambda t} - v_0 \lambda e^{-\lambda t} f k a \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \left[\left(\frac{1}{2} - \lambda t\right)\varphi(t) + \sqrt{t}\right] \\ &\quad + f k^2 a^2 \eta\, t e^{-2t}\left(1 + \frac{1}{2}\lambda t\right) \quad , \\ v &= \frac{f}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) + v_0 e^{-\lambda t} - f k a \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \left[\left(t + \frac{1}{2\lambda}\right)\varphi(t) - \frac{\sqrt{t}}{\lambda}\right] \\ &\quad + \frac{1}{2} f k^2 a^2 \eta\, t^2 e^{-\lambda t} \quad . \end{aligned} \right.$$

Dabei ist aber die Anfangsgeschwindigkeit als klein genug vorausgesetzt, um ihr Quadrat vernachlässigen zu dürfen.

Die Diskussion dieser Formeln im einzelnen ist natürlich sehr mühselig; so viel aber läßt sich leicht einsehen, daß die Beschleunigung, wenn auch erst nach langer Zeit, erlischt, die Bewegung also gleichförmig wird, und zwar mit der Geschwindigkeit f/λ, d. h.

$$\text{(44)} \qquad v = \frac{2g(\sigma - \varrho)}{9\,\eta}\,a^2 \quad ;$$

die Endgeschwindigkeit ist also mit dem Reibungskoeffizienten umgekehrt und mit dem Quadrat des Kugelradius direkt proportional, außerdem direkt proportional mit dem Dichteüberschuß der Kugel über die Flüssigkeit; ein Vergleich mit der Formel (38) für ideale Flüssigkeit ist nicht möglich, weil in der jetzigen Formel η nicht null gesetzt werden darf.

Stokes, der diese Formel zuerst abgeleitet hat, berechnete danach die Fallgeschwindigkeit verschieden großer Kugeln in verschieden zähen Medien; wiederholt man diese Rechnung mit den neueren Daten, so erhält man z. B. für Wasserkügelchen von der Größenordnung der in den Wolken vorhandenen eine außerordentlich kleine Fallgeschwindigkeit in Luft, wodurch sich das Schweben der Wolken erklärt. Auch auf die Erscheinung des Setzens von Suspensionen in Flüssigkeiten und ähnliches lassen sich Anwendungen machen.

Endlich wird die zur Erhaltung dieser Geschwindigkeit erforderliche Kraft, d. h. der von der Reibung herrührende Widerstand:

(45) $$W = 6\pi\eta a \cdot v \quad ,$$

d. h. mit dem Reibungskoeffizienten, der Lineardimension des Körpers und der Geschwindigkeit direkt proportional.

Bisher wurde angenommen, daß keine Gleitung an der Grenze der Flüssigkeit mit dem festen Körper stattfinde, daß also der Koeffizient $\varkappa$ der äußeren Reibung (vgl. p. 965) unendlich groß sei. Läßt man dagegen Gleitung zu, so werden die allgemeinen Formeln noch viel verwickelter, die Endformeln für Geschwindigkeit und Widerstand aber erhalten lediglich einen Zusatzfaktor, sie lauten nämlich nunmehr:

(46) $$W = 6\pi\eta a v \frac{\varkappa a + 2\eta}{\varkappa a + 3\eta} \quad , \qquad v = \frac{2}{9} g a^2 \frac{\sigma - \varrho}{\eta} \frac{\varkappa a + 2\eta}{\varkappa a + 3\eta} \quad ;$$

von $\varkappa = \infty$ (keine Gleitung) bis $\varkappa = 0$ (volle Gleitung) tritt also eine Abnahme wie 3 : 2 ein.

Experimentelle Untersuchungen über das Fallen von Kugeln durch Flüssigkeiten sind schon früher angestellt worden; sie haben aber keinen wissenschaftlichen Wert, weil die Bedingungen nicht der Theorie gemäß gewählt wurden. Das ist erst bei einer neueren Arbeit von Allen der Fall. Hier wird zunächst festgestellt, wie man Geschwindigkeit und Lineardimension wählen müsse, um die Theorie wenigstens noch annähernd erfüllt zu sehen; es zeigt sich, daß das Produkt va klein sein muß gegen den kinematischen Reibungskoeffizienten $\eta' = \eta/\varrho$; man wird also diesen Wert von v als kritische Geschwindigkeit, den entsprechenden Wert von a als kritischen Radius bezeichnen dürfen, und erhält für letzteren

(47) $$A^3 = \frac{9\eta^2}{2g\varrho(\sigma - \varrho)} \cdot \frac{\varkappa A + 3\eta}{\varkappa A + 2\eta} \quad ,$$

wo der zweite Faktor wegfällt, wenn keine Gleitung stattfindet; für Sand in Wasser wird z. B. etwa $A = 0{,}0085$. Allen hat nun zwei verschiedene Methoden angewandt, eine, bei der direkt die Strecken und die Zeiten gemessen wurden, eine andere, bei der Photogramme aufgenommen wurden, so daß man auch zu größeren Geschwindigkeiten aufsteigen und doch in Ruhe ausmessen konnte. Für Paraffinwachskugeln in Anilin ergaben sich folgende Werte

$a =$	0,0346	0,0415	0,0531	0,0658	0,0727	0,0889	0,158
$v =$	0,467	0,681	1,10	1,36	1,73	2,06	4,0

der kritische Durchmesser ist hier etwa $A = 0{,}05$. Für Stahlkugeln in Wasser fand sich:

$a =$	0,159	0,199	0,238	0,279	0,317	0,396
$v =$	91	101	111	121	126	133

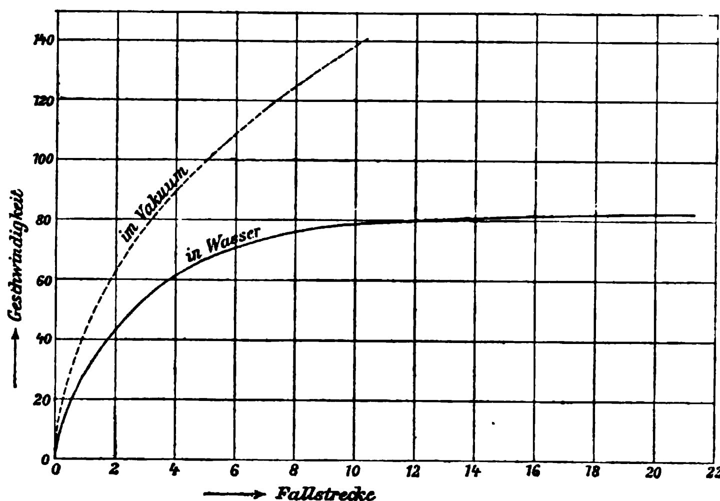
Berechnet man diese Zahlenreihen, so findet man, daß in der Tat bis an die kritische Geschwindigkeit heran die Formel der Theorie, also eine parabolische Kurve, gilt; jenseits aber genügt eine gerade Linie entsprechend der empirischen Formel

(48) $$v = k\frac{[g\cdot(\sigma-\varrho)]^{2/3}}{\varrho^{1/3}}\cdot\frac{a-b}{\eta^{1/3}} \quad ,$$

wo für die Konstante b etwa 0,4 A gesetzt werden darf. Ferner ergibt sich für den Widerstand bei kleinen Geschwindigkeiten Proportionalität, also wiederum Übereinstimmung mit der Theorie; für größere Geschwindigkeiten tritt die $^3/_2$ Potenz und für noch größere das Quadrat der Geschwindigkeit ein; und ebenso ist jetzt der Radius durch sein Quadrat zu ersetzen. Die Beschleunigung der Kugel vor Eintritt der gleichförmigen Endbewegung wurde ebenfalls beobachtet und z. B. für Stahlkugel in Wasser ($a = 0{,}159$) folgende Werte von v sowie des Widerstands gefunden (Endwert gleich Schwerkraft):

Fallstrecke	3	5	7	9	11	Endzustand
v	54	65,2	72,2	77,5	80,2	83
W	566	687	754	830	906	981

In der Figur 368 ist die Beschleunigung zur Anschauung gebracht, im Vergleich mit derjenigen, welche im Vakuum stattfinden würde. Was schließlich die



Figur 368.

Gleitung betrifft, so zeigen die Versuche, daß keine irgend merkliche stattfindet, daß man also unbedenklich die einfacheren Formeln anwenden darf. — ALLEN hat übrigens zu den geschilderten noch interessante Parallelversuche angestellt, bei denen nicht Kugeln, schwerer als das Medium, fielen, sondern Luftblasen in die Höhe stiegen; es ergaben sich ganz analoge Verhältnisse, beide Vorgänge vollziehen sich, wenn man Volumenänderungen bei den Luftblasen nach Möglichkeit ausschließt, in ganz entsprechender Weise.

Soweit die fortschreitend geradlinige Bewegung der Kugel. Wenn nun schon in diesem einfachsten Falle so verwickelte Formeln resultieren, wird dies in anderen Fällen noch schlimmer sein; es muß daher auf deren Wiedergabe verzichtet werden, und es sei nur folgendes angeführt. Wenn die Kugel drehende

Schwingungen ausführt, so wird erstens die Periode durch die Flüssigkeit beeinflußt, und zweitens nimmt die Amplitude nach dem exponentiellen Gesetz allmählich ab, durch λ [Gleichung (42a)] bestimmt sich das logarithmische Dekrement der Schwingungen, dieses Dekrement ist also mit dem Reibungskoeffizienten und einer Kombination der beiden Dichten direkt, mit dem Quadrat des Kugelradius umgekehrt proportional. — Ein diesem Falle gewissermaßen reziproker ist der der Drehschwingungen eines Hohlzylinders oder einer Hohlkugel, deren Hohlraum mit reibender Flüssigkeit erfüllt ist; man kann schließlich beide Fälle kombinieren, also innerhalb wie außerhalb reibende Flüssigkeit annehmen; man vergleiche hierüber die Abhandlung von HELMHOLTZ sowie die Darstellung von WIEN. In der Hauptsache zeigt sich, daß sich die Schwingungen nach innen wie nach außen wellenförmig ausbreiten, zurückkehren (von außen, soweit hier eine Begrenzung vorhanden ist) und dabei einen Teil der Energie zurückbringen, während der Rest zerstreut ist; die Amplituden nehmen wiederum nach bestimmtem Gesetz ab. Schließlich ist noch der Fall von kleinen geradlinigen Schwingungen, also Pendelschwingungen, von Wichtigkeit; wegen der hier sich ergebenden Werte der modifizierten Periode und des logarithmischen Dekrements sei wieder auf das Lehrbuch von WIEN verwiesen; der Widerstand ist hier, wenn m die verdrängte Flüssigkeitsmasse und $2\pi/\sigma$ die Periode ist:

$$W = \frac{m}{2}\left\{\left(1 + \frac{9\sqrt{\eta}}{a\sqrt{2\varrho\sigma}}\right)\frac{dv}{dt} + \frac{9\sqrt{\eta\sigma}}{a\sqrt{2\varrho}}\left(1 + \frac{\sqrt{2\eta}}{a\sqrt{\varrho\sigma}}\right)v\right\} \quad . \tag{49}$$

Die entsprechende Formel für die Pendellänge l ist schon im Artikel „Pendel" auf p. 406 angegeben worden.

Bei allen diesen Untersuchungen wird der Einfachheit halber zunächst angenommen, daß die äußere Reibung zwischen Flüssigkeit und festem Körper unendlich groß sei, daß also keine Gleitung stattfinde. Läßt man eine solche zu, so muß man die relativ einfachen Grenzbedingungen durch sehr komplizierte ersetzen und erhält alsdann zum Teil wesentlich modifizierte Resultate.

Die entsprechenden experimentellen Untersuchungen, die teils der Prüfung der Theorie, hauptsächlich aber der Bestimmung der Reibungskoeffizienten dienten (s. Artikel „Reibung"), haben die obigen Ergebnisse im wesentlichen bestätigt und gezeigt, daß eine Gleitung nicht stattfindet; nur die Versuche von PIOTROWSKI im Anschluß an die HELMHOLTZsche Theorie machen eine Ausnahme; es wären also neue Versuche erwünscht. Als Widerstandsgesetz hat sich auch hier im Durchschnitt das lineare für kleine Geschwindigkeiten ergeben; für größere steigt die Abhängigkeit jedoch allmählich bis zum quadratischen Gesetz in die Höhe.[1]

Ellipsoid. Diese Form ist von GREEN, CLEBSCH, GREENHILL, CRAIG, FENNEL, BUCHANAN, TEDONE u. A. behandelt worden. Die Umkehrmethode läßt zunächst, wenn die Halbachsen a, b, c sind und

$$C = \pi a b c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}}$$

gesetzt wird, einsehen, daß man, damit an der Oberfläche des zunächst ruhend gedachten Ellipsoids die Normalkomponente der Geschwindigkeit, d. h. $\partial\varphi/\partial n$ überall null sei, was doch notwendig ist, die bisher willkürliche Größe

[1] G. G. STOKES, Cambr. Phil. Trans. **8.** 1845; **9.** 1851; auch in den Math. and phys. Papers. — O. E. MEYER, CRELLES Journ. **73.** 1871; **75.** 1873; WIED. Ann. **43.** 1. 1891 (Zylinder). — H. HELMHOLTZ u. G. v. PIOTROWSKI, Wien. Ber. **40.** 607. 1860; Wiss. Abhandl. **1.** 172. — H. LAMB, Einl. in der Hydrodynamik, p. 317. — K. MÜTZEL, WIED. Ann. **43.** 15. 1891 (Zylinder, experimentell). — A. B. BASSET, Proc. Roy. Soc. **48.** 174. 1887. — H. S. ALLEN, Phil. Mag. **50.** 519. 1900. — W. WIEN, Lehrbuch der Hydrodynamik, p. 258.

(50) $$M = \frac{1}{4\pi - 2C}$$

setzen muß. Obgleich hiermit φ völlig bestimmt ist, ist die Aufgabe doch noch nicht gelöst, weil sich hier nicht, wie bei den zweidimensionalen Bewegungen, zugleich auch ψ ergibt; man muß vielmehr, um die Stromlinien zu finden, hier noch die Gleichungen

$$dx : dy : dz = \frac{\partial\varphi}{\partial x} : \frac{\partial\varphi}{\partial y} : \frac{\partial\varphi}{\partial z}$$

integrieren. Für ein Rotationsellipsoid, dessen ungleiche Achse in die Bewegungsrichtung fällt, für das also $a = b$ ist, führt diese Integration auf Quadraturen, und die Gleichung der Stromlinien wird, wenn $\sqrt{x^2 + y^2} = \varrho$ gesetzt wird:

$$\varrho\left(M\frac{\partial V}{\partial\varrho} + \frac{\varrho}{2}\right) = \text{const} \quad .$$

Die Zerlegungsmethode liefert alsdann für die sechs Einzelglieder in dem KIRCHHOFFschen Ausdruck für das Geschwindigkeitspotential die Werte:

(51) $$\begin{cases} \varphi_1 = \dfrac{1}{2\pi(2-A)}\dfrac{\partial V}{\partial x}\,, \quad \varphi_2 = \dfrac{1}{2\pi(2-B)}\dfrac{\partial V}{\partial y}\,, \quad \varphi_3 = \dfrac{1}{2\pi(2-C)}\dfrac{\partial V}{\partial z}\,, \\ \varphi_4 = \dfrac{b^2 - c^2}{2\pi[2(b^2 - c^2) + (B - C)(b^2 + c^2)]}\left(y\dfrac{\partial V}{\partial z} - z\dfrac{\partial V}{\partial y}\right) \text{ u. s. w.} \end{cases}$$

Was schließlich die Integrale der dynamischen Gleichungen betrifft, so sind schon von THOMSON und TAIT in ihrem Buche vier lösbare Fälle angegeben worden; fünf weitere hat FENNEL im Anschluß an H. WEBER ermittelt; die Bewegung läßt sich durch elliptische Funktionen darstellen; in vier Fällen gelingt die analytische Darstellung der zwölf Koeffizienten mit Hilfe von Theta- und Exponentialfunktionen, im neunten mittels Thetafunktionen und trigonometrischen Funktionen, deren Argumente lineare Funktionen der Zeit sind.

Die Torsionsschwingungen eines Sphäroids behandelt BUCHANAN, indem er als Koordinaten das Azimut des Meridianschnitts sowie die Parameter des konfokalen Ellipsoids und Hyperboloids benutzt; die Geschwindigkeit um die Achse wird als Produkt dreier Faktoren dargestellt, deren erster die Dämpfung liefert, während die beiden anderen gewisse Reihen der trigonometrischen bezw. hyperbolischen Funktionen jener Parameter sind. Für kleine Elliptizität werden Näherungswerte angegeben und die Bewegungsgleichungen aufgestellt. Ähnlich wird dann im zweiten Teile der Arbeit für Pendelschwingungen vorgegangen.

Das Problem der Rotation eines Ellipsoids um eine beliebige durch sein Zentrum gehende Achse behandelt STUART, und zwar auch mit Rücksicht auf die innere Reibung der Flüssigkeit, allerdings unter Vernachlässigung des Quadrats der Geschwindigkeit. Auch zeigt er, wie man die bereits bekannten Lösungen für die translatorische Bewegung in der Richtung einer Hauptachse und die Drehung um eine Hauptachse durch eine geeignete Kombination der rechtwinkligen und der elliptischen Koordinaten zusammenfassen kann.[1]

Auch die Bewegung einer Flüssigkeit innerhalb eines Ellipsoids oder einer ellipsoidischen Schale ist mehrfach behandelt worden, so von LAMB,

[1] G. GREEN, Trans. Roy. Edinb. Soc. 1833; Phys. Papers, p. 315. — A. CLEBSCH, CRELLES Journ. **52.** 103; **53.** 287. 1858. — A. G. GREENHILL, Quart. Journ. Math. **16.** 242. — TH. CRAIG, Amer. Journ. of Math. **2.** 260. 1879. — L. FENNEL, Inaug.-Diss. Marburg 1888. — J. BUCHANAN, Proc. Lond. math. Soc. **22.** 181. 1891. — TH. STUART, Proc. Lond. math. Soc. **33.** 342. 1901.

W. THOMSON, W. VOIGT und TEDONE.[1] Der KIRCHHOFFsche Ausdruck für das Geschwindigkeitspotential wird hier:

$$(52)\qquad \varphi = u x + v y + w z + p\frac{b^2 - c^2}{b^2 + c^2} y z + q\frac{c^2 - a^2}{c^2 + a^2} z x + r\frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} x y \quad .$$

Bei VOIGT wird übrigens die Existenz eines Geschwindigkeitspotentials nicht angenommen; die Komponenten werden als lineare Funktionen der Koordinaten angesetzt, und es ergibt sich eine gewisse Analogie mit der Rotation eines Körpers um einen festen Punkt. — Den analytichen Nachweis dieser Analogie liefert TEDONE, der auch auf die Folgerungen hinweist, die sich daraus ziehen lassen; es muß aber an diesen Andeutungen genügen.

Körper von sphärischem Charakter. Die Kugel ist die einzige Körperform, bei der, Homogenität vorausgesetzt, Drehungen keine Rolle spielen. Hiervon abgesehen, gibt es aber noch eine ganze Klasse von Körpern, die sich wie die Kugel verhalten, und für die ein großer Teil der obigen Ausführungen gültig bleibt. Das sind die Körper mit drei aufeinander senkrechten Symmetrieebenen, also die regulären Polyeder, z. B. der Würfel. Man kann sie für die Zwecke der in Rede stehenden Betrachtungen als Körper von sphärischem Charakter bezeichnen. Für sie hat die kinetische Energie die vereinfachte Form

$$(53)\qquad 2U = c_{11}(u^2 + v^2 + w^2) + c_{44}(p^2 + q^2 + r^2) \quad ,$$

wo, um die Analogie mit den Formeln in der Kristallelastizität zu zeigen, die Koeffizienten entsprechend bezeichnet wurden. Wie bei der Kugel, wird also auch beim Würfel die Wirkung der Flüssigkeit nur auf die Masse bezw. das Trägheitsmoment, das für die Bewegung in Betracht kommt, sich erstrecken; auch der KÖTTERsche Satz gilt für Würfel, Oktaeder u. s. w. ebenso wie für die Kugel. Der Unterschied ist aber natürlich der, daß sich der Würfel beim Fortschreiten durch die Flüssigkeit in bestimmter Weise einstellen wird, wenn er die Freiheit hat, den hydrodynamischen Widerstand so klein wie möglich zu machen; und es ist auch ohne Rechnung ersichtlich, daß er hierbei diejenige Lage einnehmen wird, bei der eine seiner Raumdiagonalen in die Bewegungsrichtung fällt, also eine seiner Ecken voranschreitet.

Rotationskörper und Körper vom Rotationscharakter. Wenn nur zwei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen vorhanden sind, wenn also eine Symmetrieachse existiert, so hat die kinetische Energie die Form

$$(54)\qquad 2U = c_{11}(u^2 + v^2) + c_{33} w^2 + c_{44}(p^2 + q^2) + c_{66} r^2 \quad ,$$

sie ist also viergliedrig; und auch dieser Fall ist wiederum nicht bloß bei den Rotationskörpern verwirklicht, z. B. beim Kreiszylinder oder beim Rotationsellipsoid, sondern auch dann, wenn der Querschnitt, statt ein Kreis zu sein, ein reguläres Polygon ist, also z. B. beim geraden Prisma oder der geraden Pyramide. Man kann solche Körper als Körper vom Charakter eines Rotationskörpers bezeichnen.

Den einfachsten Fall, wo der Rotationskörper in der Richtung seiner Achse fortschreitet, hat schon HOPPE gelöst; in diesem Falle gilt das für die Kugel von DIRICHLET gefundene Paradoxon unverändert, nur ist der Bruchteil der als mitgeschleppt anzusehenden Flüssigkeitsmasse hier nicht eins, wie beim Zylinder, auch nicht ein halb, wie bei der Kugel, sondern je nach der Form des Körpers verschieden — ein Satz, den übrigens schon STOKES ausgesprochen

[1] H. LAMB, Einleitung in die Hydrodynamik, p. 170. — W. THOMSON, Proc. Edinb. Soc. **13.** 370. 1885. — W. VOIGT, Gött. Nachr. 1891. p. 65. — O. TEDONE, Nuov. Cim. **33.** 160. 1893.

hatte. Für eine bestimmte, von HOPPE näher untersuchte Klasse von Rotationskörpern, nämlich für die, deren Gleichung

(55) $$\sum \frac{c}{r^3} = 1$$

ist, wo

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_0)^2}$$

ist, kann man jenen Bruch berechnen; so ergibt sich der Wert 0,54 bei einer bestimmten Klasse von Körpern.

Einen allgemeineren Fall haben dann THOMSON und TAIT in ihrem Buche behandelt, nämlich den, wo der Körper um seine Achse nicht rotiert und diese in einer festen Ebene bleibt — z. B. in der xz-Ebene, wobei dann $v = 0$, $p = 0$, $r = 0$ wird. Die Lösung führt auf elliptische Integrale. — KIRCHHOFF hat später gezeigt, daß die Lösung auch im allgemeinen Falle dieselbe Form hat, und er hat die Formen entwickelt sowie auf einen neuen Sonderfall angewandt, nämlich den, wo der Mittelpunkt des Körpers eine Schraubenlinie mit gleichförmiger Geschwindigkeit beschreibt. Auf die Wiedergabe der Endformeln muß indessen verzichtet werden.

Die axiale Bewegung eines Rotationskörpers in einer zähen Flüssigkeit hat BASSET behandelt. Die Stromfunktion genügt hier, wenn D die Operation

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}$$

bedeutet, r und z zylindrische Koordinaten und u und w die entsprechenden Komponenten der Geschwindigkeit sind, der Gleichung:

(56) $$\left(\eta D - \frac{\partial}{\partial t} - u\frac{\partial}{\partial r} - w\frac{\partial}{\partial z} + \frac{2u}{r}\right) D\psi = 0 \quad .$$

Lösungen werden nicht angegeben, es wird nur angedeutet, auf welchem Wege solche, namentlich für kleines η, zu finden sind; zur Abkürzung der Rechnung kann man dabei das Prinzip des Moments benutzen.

Den allgemeinen Fall der Bewegung eines Rotationskörpers hat KÖPCKE mit Hilfe der Thetafunktionen ausgerechnet.

Schließlich ist auf eine Arbeit von COUETTE über die Drehschwingungen eines Rotationskörpers in einer zähen Flüssigkeit hinzuweisen. Die Schwingungen seien langsam, die Elongation sei u, das Bewegungsmoment $-Au$; dann wird

(57) $$u = u_0 e^{-\mu t}\left(\cos 2\pi\frac{t}{T} + \frac{\mu T}{2\pi}\sin 2\pi\frac{t}{T}\right) \quad ,$$

wo die Parameter μ und T mit drei anderen Größen $J B C$ in der Beziehung

(58) $$B = 2(J + C)\mu \quad , \qquad A = (J + C)\left(\frac{4\pi^2}{T^2} + \mu^2\right)$$

stehen. Die Bewegung des Körpers ist dieselbe, als ob sein Trägheitsmoment J um C vergrößert und er einem Widerstand $-B(du/dt)$ unterworfen wäre. Für B und C ergeben sich, wenn ds das Element der beliebig geformten Meridiankurve des Rotationskörpers, r dessen Abstand von der Achse, α seine Neigung gegen die Achse und R der Krümmungsradius des Meridians an dieser Stelle ist, die Werte:

$$
(59)\quad \begin{cases} B = 2\pi S\eta m' \quad , \qquad C = 2\pi S\eta n' \quad , \\ m'^2 - m' = \left(\dfrac{4\pi^2}{T^2} + \mu^2\right) n'^2 \quad , \qquad 2m'n' - n' - \dfrac{\varrho}{\eta} = 2\mu n'^2 \quad , \\ S = \displaystyle\int \left(\frac{1}{R} + \frac{3\sin\alpha}{r}\right) r^3\, ds \quad ; \end{cases}
$$

die Integration ist über den ganzen Meridian (auf der einen Seite) zu erstrecken. Ist die Klammer unter dem Integral durchweg null, wie z. B. bei einer Scheibe, so treten an die Stelle der obigen Definitionsgleichungen für m', n', S gewisse andere. Man kann hiernach 1. wenn J, A und η bekannt sind, μ und T berechnen; 2. wenn man μ und T experimentell bestimmt und außerdem J oder A oder eine Beziehung zwischen ihnen kennt, den Reibungskoeffizienten η berechnen. COUETTE hat S für verschiedene Formen des Körpers berechnet und überdies die Theorie ausgedehnt auf den Fall eines mit Flüssigkeit angefüllten Gefäßes, auf den Fall eines unstetigen Meridians und auf den Fall eines Körpers in Berührung mit mehreren Flüssigkeiten.[1]

Weitere Untersuchungen. Es muß genügen, hier noch auf einige Arbeiten hinzuweisen, die teils das allgemeine Problem, teils die Anwendung auf bestimmte Fälle betreffen. So behandelt KRÜGER die Rotations- und Pendelbewegung eines Körpers, LAMB die stationäre Bewegung unter gewissen Verhältnissen, SHARPE die Bewegung zusammengesetzter Körper (Querschnitte von der Form von Kreissektoren u. s. w.), noch andere Fragen behandeln FERRERS, BELTRAMI und DINI[2]; die Arbeiten haben zum Teil ausschließlich mathematisches Interesse.

Diskontinuierliche Bewegung. Scheibe in Flüssigkeit. Bisher ist die Bewegung der Flüssigkeit immer als stetig angenommen worden; es liegt nahe zu fragen, ob diese Annahme nicht die Schuld trägt an den mancherlei Widersprüchen zwischen Theorie einerseits und Erfahrung andererseits, in erster Linie also an der Paradoxie des DIRICHLETschen Satzes. Und diese Vermutung wird noch näher gerückt durch die Erfahrungen an Körpern mit scharfen Rändern oder auch nur starker Krümmung der Oberfläche an einzelnen Stellen; dazu gehört vor allem die ebene Scheibe, sei es nun, daß ihr Rand kreisförmig oder quadratisch oder sonstwie geformt ist. Für solche Formen wird man also gut tun, an die Theorie der diskontinuierlichen Flüssigkeitsbewegung, wie sie im vorigen Artikel skizziert wurde, anzuknüpfen, und das hat, im Anschluß an STOKES und KIRCHHOFF, namentlich Lord RAYLEIGH[1] getan.

Betrachtet man zunächst eine ruhende Scheibe in einem Strome, so erfährt jene von diesem eine Kraft, die sie stromab zu tragen strebt. Diese Kraft läßt sich erklären durch die Annahme — die leicht verifiziert werden kann —, daß sich hinter der Scheibe ein Gebiet „toten Wassers" bildet, mit normalem Druck und von der übrigen Flüssigkeit getrennt durch eine die Kanten der Platte tangierende Oberfläche; der Überdruck auf die Vorderseite der Scheibe stellt jene Kraft dar. Gäbe es keine solche Trennungsfläche, so gäbe es auch keinen Überdruck; aber die Stetigkeit der Bewegung würde an einer scharfen Kante unendliche und selbst an einer stetig, aber stark gekrümmten Oberfläche größere Geschwindigkeit erfordern, als die Flüssigkeit unter gewöhnlichen Umständen aushalten kann.

---

[1] R. HOPPE, POGG. Ann. **93.** 321. 1854. — THOMSON und TAIT, Handb. der theoretischen Physik, p. 299. — G. KIRCHHOFF, CRELLES Journ. **71.** 251. 1869; Ges. Abhandl., p. 401. — G. G. STOKES, Cambr. Phil. Trans. **8.** 105. 1843; Papers **1.** 50. — A. B. BASSET, Nat. **47.** 512. 1893. — C. KÖPCKE, Math. Ann. **12.** 387. 1880. — COUETTE, C. R. **105.** 1064. 1887. — [2] P. KRÜGER, Gött. Inaug.-Diss. Danzig 1882. — H. LAMB, Proc. Lond. math. Soc. **8.** 273. 1877. — H. J. SHARPE, Proc. Edinb. Soc. **14.** 29. 1886. — FERRERS, Quart. Journ. of math. **2.** 260. — L. BELTRAMI, Mém. di Bologna **3.** 349. 1873. — A. DINI, Ann. di mat. (2) **5.** — [3] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. **2.** 430. 1876; Scient. Papers **1.** 287.

Nach den Angaben im vorigen Artikel, die sich allerdings im Prinzip auf einen unendlichen Streifen beziehen, aber angenähert auch für Platte oder Scheibe gelten werden, ist der Druck (Einheitsdruck) auf die Scheibe im Mittel, wenn für beliebige Neigung α der Scheibenebene gegen die Stromrichtung verallgemeinert wird:

$$p = \varrho v^2 \cdot \frac{\pi \sin \alpha}{4 + \pi \sin \alpha} \quad . \tag{60}$$

Der Widerstand ist also mit der Dichte und dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional.

Man beachte ferner, daß der Faktor von ϱv^2 in dieser Formel für $\alpha = 90^0$ nur 0,44 ist, also kleiner als $^1/_2$, wie es sein müßte, wenn der Druck einfach gleich der zerstörten kinetischen Energie wäre; für schiefe Plattenstellung aber ist er noch kleiner und desto kleiner, je schiefer die Platte steht, bis zu null herab für eine in der Stromrichtung stehende Platte. Übrigens ist obiger Druck stets senkrecht zur Scheibe; bei schiefer Stellung dieser erhält man daher eine Stromabkomponente und eine Querkomponente, im Betrage von

$$p_1 = \varrho v^2 \frac{\pi \sin \alpha \cos \alpha}{4 + \pi \sin \alpha} \quad , \qquad p_2 = \varrho v^2 \frac{\pi \sin^2 \alpha}{4 + \pi \sin \alpha} \quad ; \tag{61}$$

man stellt leicht fest, daß die Querkomponente ihr Maximum für etwa $\alpha = 39^0$ erreicht.

Die gefundenen Formeln sind nun offenbar unverändert gültig für den Fall, daß sich die Scheibe selbst in einem anfangs ruhenden Strome bewegt. Man kann nun aber noch einen Schritt weiter gehen und gelangt dadurch zur Erklärung einer weitbekannten und wichtigen Erscheinung, nämlich der Tatsache, daß der Widerstand gegen die axiale Fortbewegung einer Platte merklich erhöht wird, wenn die Scheibe außerdem eine Querbewegung ausführt. Denn nach dem Gesagten kann man die Querbewegung der Scheibe ersetzen durch eine Querkomponente w des Flüssigkeitsstromes, die sich mit der axialen v zu einer Resultante $\sqrt{v^2 + w^2}$ mit der Neigung $\arcsin(v/\sqrt{v^2 + w^2})$ zusammensetzt; der Druck senkrecht zur Platte ist daher jetzt

$$p' = \varrho (v^2 + w^2) \frac{\pi v}{\pi v + 4 \sqrt{v^2 + w^2}} \tag{62}$$

und somit das Verhältnis zum früheren:

$$p' : p = \frac{(4 + \pi)(v^2 + w^2)}{v(\pi v + 4 \sqrt{v^2 + w^2})} \quad . \tag{63}$$

oder, wenn man das allein maßgebende Verhältnis $w/v = x$ einführt:

$$p' : p = \frac{(4 + \pi)(1 + x^2)}{\pi + 4 \sqrt{1 + x^2}} \quad . \tag{64}$$

Beispielsweise steigert sich, wenn die Querbewegung die Hälfte der axialen ist, der axiale Widerstand um $20^0/_0$, wenn jene ebensogroß wie diese ist, schon um $64^0/_0$.

Kehrt man nochmals zu der Platte im Längsstrom zurück, so liegt der Punkt größten Druckes offenbar da, wo sich der Strom teilt; also, bei senkrechter Platte in der Mitte, bei schiefer aber der Stromaufkante bezw. Seite näher.

Wenn die Platte sich um eine vertikale Achse drehen kann, so ist sie in der Breitlage im stabilen Gleichgewicht; man kann das, wie Lord RAYLEIGH angegeben hat, leicht experimentell bestätigen. Auch die Widerstandsformel kann

man leicht prüfen; einige bezügliche, schon von VINCE[1] angestellte Experimente liefern dabei eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

Für keilförmige Platten ist der Widerstand, wie auf p. 999 angegeben, meist wesentlich kleiner und nur im ungünstigsten Falle etwas größer, ohne indessen den Wert der ganzen kinetischen Energie zu erreichen. Dasselbe gilt auch für gekrümmte Schalen, auf deren konvexe Seite der Strom stößt — für konkave gilt natürlich das Umgekehrte. Genau gleich der kinetischen Energie wird der Widerstand (also obiger Faktor gerade $^1/_2$), wie Lord RAYLEIGH angibt, für eine ebene, rechteckige Platte, an deren vertikale Kanten sich vertikale Wände stromaufwärts so weit fortsetzen, daß die Flüssigkeit an der Oberfläche des Hindernisses nahezu in Ruhe ist.

Wegen der weiteren rechnerischen Ausgestaltung des Problems sei auf Arbeiten von GEOFFROY, FITTE und Lord KELVIN hingewiesen. FITTE drückt den normalen und tangentialen Widerstand in zylindrischen Koordinaten aus, sucht die Flächen gleichen Normalwiderstands auf und findet ihr Integral in einfacher Form; entsprechend für die Flächen gleichen Tangentialwiderstands und zuletzt für allgemeinere Flächen, für die zwischen beiden Komponenten eine gewisse Beziehung besteht. In allen Fällen ergeben sich allgemein Schraubenflächen.[2]

Übrigens darf nicht verschwiegen werden, daß Lord KELVIN die Lehre von der Diskontinuität der Flüssigkeitsbewegung in Verbindung mit dem Widerstand gegen einen in der Flüssigkeit bewegten Körper angegriffen hat, und zwar einerseits vom Standpunkt theoretischer Bedenken aus, andererseits mit Rücksicht auf Versuche von DINES, die für den Widerstand auf Scheiben durchaus abweichende Werte liefern.[3]

Schiffswiderstand. Die wichtigste praktische Anwendung der vorstehenden Theorien ist natürlich die auf die Schiffahrt und den Schiffbau. Indessen sieht man sofort ein, wie sehr sich hier das Problem kompliziert, wegen der unregelmäßigen Form des Schiffes, die noch vielen anderen Anforderungen entsprechen muß; einerseits und wegen des Umstands andererseits, daß das Schiff sich nur zum Teil in Wasser, zum anderen aber in Luft bewegt. Die letztere Komplikation fällt bei Unterseeschiffen fort, die erste würde wegfallen, wenn es gelänge, eine allen Bedingungen entsprechende und doch einfache Form zu finden. Wie die Verhältnisse zurzeit liegen, muß man sich mit partiellen Theorien und experimentellen Feststellungen begnügen; und es sei hierüber, indem im übrigen auf die technische und nautische Literatur verwiesen wird, wenigstens das folgende, auch physikalisch Interessante angeführt.

Was zunächst die Abhängigkeit der Widerstands von der Geschwindigkeit betrifft, so liegen zahlreiche systematische, aber meist nur für bestimmte Verhältnisse gültige Messungen vor; als die wertvollsten seien die von FROUDE hier im Auszug wiedergegeben; die erste Reihe gibt die Geschwindigkeit in Knoten, die zweite den Widerstand in Tonnen, die dritte zum Vergleich das Produkt cv^2, wo die Konstante c so gewählt ist, daß die erste Zahl stimmt:

v	4	6	8	10	12	12,8
W	0,61	1,42	2,54	4,78	9,14	10,87
cv^2	0,61	1,40	2,44	3,81	5,46	6,25

Wie man sieht, nimmt der Widerstand, namentlich für größere Geschwindigkeiten, schneller als deren Quadrat zu. Ferner wächst der Widerstand für ein und dasselbe Schiff und bestimmte Geschwindigkeit langsamer als die eingetauchte Fläche des Hauptschnitts, des sogen. Nullspants, aber scheller als die benetzte

[1] VINCE, Trans. Roy. Soc. 1798. — [2] L. FITTE, Ann. éc. norm. (3) **10.** 315. 1893. — Lord KELVIN, Phil. Mag. (3) **38.** 409. 1894. — [3] Lord KELVIN, Nature **50.** 424. 549. 573. 597. 1894. — DINES, Proc. Edinb. Soc. 1890.

Oberfläche. Um den Widerstand um 10% herabzumindern, muß man das Deplacement um $19\frac{1}{4}\%$, die eingetauchte Fläche des Hauptschnitts um $16\frac{1}{4}\%$, die benetzte Oberfläche um 8% reduzieren.

Wenn hiernach nicht zweifelhaft ist, daß der Widerstand rascher als die Geschwindigkeit und mindestens so wie ihr Quadrat wächst, so muß man entweder einen besonderen, in der Theorie bisher nicht richtig veranschlagten Einfluß der Reibung annehmen oder aber die Bildung von Unstetigkeitsflächen in Rücksicht ziehen, wobei sich dann das quadratische Gesetz von selbst ergiebt. Nun spricht aber vielerlei für solche Diskontinuitäten, namentlich die Bildung des sogen. Kielwassers, das dem Schiffe folgt; die Oberfläche des Schiffes setzt sich eben aus verschiedenen Teilen zusammen, die in mehr oder weniger scharfen Kanten und Ecken aneinander grenzen, jede von diesen bildet eine Trennungsfläche für das Wasser und zieht „totes“ Wasser nach sich; die Summe dieser einzelnen Massen würde dann das Kielwasser sein. — Übrigens ist wiederholt der Versuch gemacht worden, eine mehr oder weniger theoretisch begründete oder empirische Formel für den Widerstand aufzustellen, wobei an die Arbeiten von NEWTON, RANKINE, KUMMER, THIESEN — die sich freilich mehr auf Bewegung in Luft beziehen — angeknüpft wird; es sei z. B. auf eine neueste Arbeit von GAREIS hingewiesen, in der der Widerstand aus verschiedenen Gliedern zusammengesetzt und eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung mit gewissen Beobachtungen erzielt wird, ohne daß hiermit freilich wissenschaftlich viel erreicht wäre.

Übrigens kommen noch zwei Nebenerscheinungen in Betracht, die die Frage weiter komplizieren: erstens die an den Trennungsflächen durch die Reibung sich bildenden Wirbel, die sich von dort aus in die Flüssigkeit verbreiten, und durch die die Grenze des Kielwassers oft deutlich sichtbar gekennzeichnet ist; und zweitens die an der Grenze von Wasser und Luft sich vollziehende Wellenbildung, die einen besonderen Widerstand, den sog. Wellenwiderstand erzeugt und einen Teil der verfügbaren Energie in Anspruch nimmt. Dabei ist zu unterscheiden zwischen den vom Schiffe selbst durch seine Bewegung erzeugten und den von äußeren Kräften herrührenden. Was jene betrifft, so entsteht zunächst ein Überdruck am Bug und am Steuer, ein Unterdruck an den Seitenmitten; dort steigt der Spiegel, hier sinkt er; der notwendige Ausgleich aber bringt Wellen hervor, deren Verlauf durch Reflexion u. s. w. modifiziert wird; hierauf und auf die äußeren Wellen kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es sei aber auf eine Abhandlung von MICHELL aufmerksam gemacht, in der der Wellenwiderstand unter gewissen Voraussetzungen berechnet und gefunden wird, daß er bei tiefem Wasser mit der Geschwindigkeit oszillierend bis zu einem Maximum wächst und dann auf null abnimmt; in flachem Wasser ist er für lange Wellen, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Torpedobooten, anfangs mit der zweiten, später mit der ersten Potenz der Geschwindigkeit proportional.

Schließlich sei erwähnt, daß die oben besprochene Abhängigkeit des Axialwiderstands und damit der Fahrtgeschwindigkeit von einer gleichzeitigen Querbewegung auch bei Schiffen sich deutlich beobachten läßt, besonders bei Segelschiffen. Der Wind, der im allgemeinen einen Winkel mit dem Segel bildet, liefert eine auf letzterem senkrechte Komponente und diese wiederum eine auf der Fahrtrichtung senkrechte Komponente, deren Wirkung man den Leeweg oder die Leetrift nennt; je stärker nun die Vorwärtsbewegung wird, desto stärker wird der Querwiderstand, also desto schwächer die Leedrift; auch hierüber hat FROUDE besonders lehrreiche Versuche angestellt.[1]

---

[1] Die Literatur, betreffend Schiffswiderstand und Verwandtes, findet man in den technischen und nautischen Zeitschriften und Repertorien; einzelnes auch in LAMBS Lehrbuch (2. Aufl.). — Der Wellenwiderstand ist zuerst von RANKINE wissenschaftlich behandelt worden: Trans. Roy. Soc. 1871. — J. H. MICHELL, Phil. Mag. (5) **45**. 106. 1898. — A. GAREIS, Mitteilungen aus dem Gebiete des Seewesens 1902. Heft 8.

Schraubenbewegung. Wenn der feste Körper nur die Freiheit hat, sich um eine Achse, etwa die x-Achse, zu drehen und gleichzeitig in ihr fortzuschreiten, so ist, unter x die axiale, unter φ die Meridianwinkelkoordinate verstanden, die kinetische Energie dreigliedrig, nämlich

$$U = \frac{1}{2} a \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + b \frac{dx}{dt} \frac{d\varphi}{dt} + \frac{1}{2} c \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 \quad , \tag{65}$$

und hierin ist $\frac{1}{2}a$ bezw. $\frac{1}{2}c$ die kinetische Energie der fortschreitenden bezw. drehenden Bewegung für die Geschwindigkeit eins, und b ist abhängig von dem Verhältnis beider Bewegungen nach Größe und Sinn, indem sich für $d\varphi/dt$ positiv eine Rechtsschraubung, für $d\varphi/dt$ negativ eine Linksschraubung ergibt. Hat der Körper selbst die Gestalt einer Rechtsschraube, so wird offenbar mehr Masse bewegt bei einer Linksschraubung, bei der die Breitseite vorangeht, als bei einer Rechtsschraubung, bei der sich der Körper gewissermaßen durch die Flüssigkeit hindurchschraubt; somit ist b bei einer Rechtsschraube positiv, bei einer Linksschraube negativ, und sein absoluter Wert wird um so größer sein, je stärker der Schraubencharakter des Körpers ausgeprägt ist.

Wirken nun auf den Körper im Zeitraum t_0 bis t_1 die Kraft k und das Drehungsmoment d, und setzt man deren Integrale über den genannten Zeitraum gleich K bezw. D, so ergibt sich für spätere Momente:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Kc - Db}{ac - b^2} \quad , \qquad \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{Kb + Da}{ac - b^2} \quad , \tag{66}$$

worin die Nenner stets positiv sind. Kraft und Drehungsmoment erzeugen also Fortschreitung und Drehung, was an sich nicht merkwürdig ist, wohl aber mit Rücksicht auf den Umstand, daß jede der beiden Wirkungen von beiden Ursachen abhängt. Das zeigt sich am einfachsten und augenfälligsten, wenn nur eine der beiden Ursachen wirkt. Wirkt nur ein Drehungsmoment, ist also K null, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{Db}{ac - b^2} \quad , \qquad \frac{d\varphi}{dt} = +\frac{Da}{ac - b^2} \quad . \tag{67}$$

Das Drehungsmoment erzeugt also außer der Drehung auch eine Fortschreitung, und zwar im Sinne der Körperschraube; das Verhältnis beider Geschwindigkeiten ist

$$\frac{dx}{dt} : \frac{d\varphi}{dt} = -b : a \quad . \tag{68}$$

Die Schiffsschraube, auf die dieser Fall sich offenbar bezieht, besteht bekanntlich im wesentlichen aus einer oder mehreren schraubenartig um eine Achse gewundenen Flächen; in der ältesten Form hat sie nur eine einzige solche Fläche, aber von einem vollen Umgang, in neuerer Zeit hat sie mehrere Flügel, deren jeder nur einen Teil, und zwar meist einen kleinen Teil eines Umgangs darstellt. Stände das Schiff fest, so würde die Schraube an Ort und Stelle rotieren, dabei aber von seiten des Wassers einen kolossalen Widerstand erfahren. Da das Schiff beweglich ist, weicht sie jenem Widerstand nach vorn aus und treibt das Schiff vorwärts. Den Ausgangspunkt für eine wissenschaftliche Theorie der Schiffsschraube muß daher, wie man sieht, die Untersuchung des Druckes strömender Flüssigkeit auf geneigte feste Flächen und auf Keile von scharfer Kante bilden. Lange Zeit hat man sich jedoch mit hypothetischen Grundlagen begnügt, und erst neuerdings ist man mit der hydrodynamischen Theorie in nähere Berührung gekommen; namentlich sind in dieser Hinsicht Abhandlungen von GERLACH zu nennen, in denen die Untersuchungen von KIRCHHOFF, BOBYLEW, KUMMER u. A. für den vorliegenden Zweck verarbeitet werden.

Aus den obigen Darlegungen folgt unmittelbar, daß die Schiffsschraube um

so wirksamer ist, je größer das Verhältnis $b:a$ ist, was von der Form abhängt, die man ihr gibt, also von Zahl und Größe der Flügel und von dem Querprofil jedes Flügels. Übrigens geht von der Kraft der Schraube ein Teil durch den Wasserwiderstand verloren, am wenigsten, nämlich nur etwa ein zehntel, wenn man die Schraube in richtiges Verhältnis zum Hauptschnitt, dem Nullspant, sowie zur Geschwindigkeit setzt. — Ganz entsprechend, wenn man B null setzt und nur eine Kraft übrig behält: diese erzeugt alsdann auch eine Drehung bezw. nur eine solche, wenn die Fortschreitung verhindert wird. Dies ist der Fall der Turbinen; hier ist das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten $c:b$.[1]

3. Mehrere Körper in einer Flüssigkeit.

Die Zerlegungsmethode läßt sich auch auf die Bewegung einer Flüssigkeit anwenden, in der sich mehrere Körper bewegen.[2] Dieses Problem ist insofern von allgemeinem Interesse, als es zu Bewegungen führt, die den Eindruck einer Fernwirkung zwischen den Körpern hervorrufen, während doch in Wahrheit die Flüssigkeit die Vermittelung besorgt — ein Ergebnis, das begreiflicherweise zu Analogien und Schlüssen auf Erscheinungen aus anderen Gebieten führt, bei denen das Medium von nicht handgreiflicher Natur ist.

Hier läßt sich mit dem im Körper festen Koordinatensystem begreiflicherweise nichts anfangen, und man muß die Untersuchung ausschließlich auf das im Raume feste beziehen. Handelt es sich um zwei Körper, so zerfällt das Geschwindigkeitspotential φ in zwölf Bestandteile, die sechs ersten Teilpotentiale müssen an der Oberfläche des einen Körpers den obigen Bedingungen genügen, während an der Oberfläche des anderen ihre Differentialquotienten nach der Normale null sein müssen, für die sechs anderen Potentiale findet das Umgekehrte statt. Sind die beiden Körper Kugeln, so fallen sechs Potentiale weg und es bleiben nur sechs übrig. Im diesem Falle läßt sich φ mit Hilfe der sogen. Kugelfunktionen als eine unendliche Reihe finden, welche stets und zwar um so schneller konvergiert, je größer der Abstand der beiden Kugeln im Verhältnis zu ihren Radien ist. In bezug auf die Ausrechnung muß auf die von KIRCHHOFF gegebene Skizze verwiesen werden; hier sei nur angegeben, daß, wenn R und R' die Radien, $a\,b\,c$ und $a'\,b'\,c'$ die Mittelpunktkoordinaten und r_0 der Mittelpunktsabstand der beiden Kugeln ist, an der Oberfläche der ersten Kugel φ den angenäherten Wert

$$
(69)\quad \left\{\begin{aligned}
\varphi = &-\frac{R}{2}[u\cos(nx)+v\cos(ny)+w\cos(nz)] + \frac{R'^3}{2}\left(u'\frac{\partial\frac{1}{r_0}}{\partial a}+v'\frac{\partial\frac{1}{r_0}}{\partial b}+w'\frac{\partial\frac{1}{r_0}}{\partial c}\right)\\
&-\frac{RR'^3}{4}\left[\left(u'\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial a^2}+v'\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial a\,\partial b}+w'\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial a\,\partial c}\right)\cos(nx)\right.\\
&+\left(u'\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial b\,\partial a}+v'\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial b^2}+w'\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial b\,\partial c}\right)\cos(ny)\\
&\left.+\left(u'\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial c\,\partial a}+v'\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial c\,\partial b}+w'\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial c^2}\right)\cos(nz)\right]
\end{aligned}\right.
$$

[1] Vgl. die technische Literatur über Schiffsschraube und Turbine. — Insbes. GERLACH, Ziv.-Ing. **31. 32.** 1885/86; daselbst auch reiche Literaturangaben. — Obige Skizze nach RIEMANN-WEBER, Die partiellen Differentialgleichungen der math. Physik. **2.** 436. Braunschweig 1901. — [2] G. G. STOKES, a. a. O. — G. KIRCHHOFF, Vorlesung über Mechanik, p. 226.

erhält, an der anderen Kugelfläche aber den Wert, welcher aus diesem durch Vertauschung der gestrichenen und ungestrichenen Buchstaben hervorgeht.

Aus dem gefundenen Ausdruck für φ ergibt sich leicht die lebendige Kraft der Flüssigkeit

$$(70) \qquad U_1 = \frac{\pi}{3} R^3 (u^2 + v^2 + w^2) + \frac{\pi}{3} R'^3 (u'^2 + v'^2 + w'^2) + U_0 \quad ;$$

wo U_0 gesetzt ist für

$$\frac{\pi}{3} R^3 R'^3 \left(u u' \frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial a^2} + (v w' + v' w) \frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial b \, \partial c} + \ldots \right) \quad ;$$

die kinetische Energie der Kugeln ist, da Drehungen ohne Einfluß sind,

$$(71) \qquad U_2 = \frac{m}{2} (u^2 + v^2 + w^2) + \frac{m'}{2} (u'^2 + v'^2 + w'^2) \quad .$$

In dem speziellen Falle, daß die Kugeln sich gleichförmig bewegen, bleibt, da in den Bewegungsgleichungen nur die Differentialquotienten von U vorkommen, von U_1 nur U_0 übrig. Man findet dann, daß die Annahme der gleichförmigen Bewegung der Kugeln nicht, wie es bei nur einer der Fall wäre, in jenen Gleichungen die Kräfte XYZ verschwinden macht, sondern daß diese bestimmte Werte erhalten; sie sind nämlich für die eine Kugel die nach abc genommenen Differentialquotienten von

$$(72) \qquad W = -\frac{\pi}{3} R^3 R'^3 \left(u'^2 \frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial a^2} + \ldots + 2 v' w' \frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial b \, \partial c} + \ldots \right) \quad ,$$

für die andere muß man in der Klammer $u' v' w'$ durch $u v w$ ersetzen. Diese Kräfte wird man bezeichnen dürfen als die Kräfte, welche die beiden Kugeln in der Flüssigkeit scheinbar aufeinander ausüben; wie man sieht, sind dieselben im allgemeinen nicht gleich und entgegengesetzt.

Von einem anderen Ausgangspunkt, nämlich indem er die von ihm untersuchten Rotationskörper in mehrere zerfallen läßt, kommt HOPPE[1] (s. oben, p. 1031) zu mehreren, in einer und derselben Achse sich bewegenden Körpern und findet, daß sie sich scheinbar abstoßen.

Eine für die wirkliche Ausrechnung des Problems sehr geeignete Methode ist die Bildermethode. Da sich nämlich die Bewegung der Kugel, wie oben gezeigt wurde, auf die Wirkung eines Quellpaares zurückführen läßt, und da andererseits an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Kugel die Normalkomponente der Geschwindigkeit verschwinden muß, sind die Bedingungen für die Konstruktion von Bildern gegeben (vgl. p. 959f.). So hat schon STOKES die Bewegung bestimmt, die von einer Kugel in einer von einer zweiten Kugel begrenzten Flüssigkeit hervorgerufen wird in dem Augenblick, wo die beiden Kugeln gerade konzentrisch liegen. Später hat HICKS die Methode auf das hier in Rede stehende Problem zweier Kugeln angewandt, ihm sind dann C. NEUMANN, HERMANN, BASSET u. A. nachgefolgt. Freilich ist die Methode nicht in allen Spezialfällen gleich vorteilhaft. Sie ist es z. B. für den Fall, daß sich die beiden Kugeln längs ihrer Verbindungslinie bewegen; bewegen sie sich dagegen senkrecht dazu, so werden die Bilder derart kompliziert, daß sich HICKS mit einer angenäherten Lösung begnügen mußte. BASSET gibt daher für diesen Fall eine andere Methode an, durch die Nährungswerte der Koeffizienten in Form einer nach den Potenzen des reziproken Mittelpunktsabstands fortschreitenden Reihe erhalten werden.

[1] R. HOPPE, Quart. Journ. of math. 1. 301.

HERMANN hat alsdann einen kurzen Ausdruck für die Koeffizienten der in diesem Falle vorhandenen kinetischen Energie in einer symbolischen Form gegeben.[1]

Was die Ergebnisse betrifft, so sei folgendes angeführt. Wenn die beiden Kugeln sich auf ihrer Zentrallinie bewegen, die Geschwindigkeiten u und v (je nach der anderen hin) haben und so weit voneinander entfernt sind, daß man den Kubus von ab/r vernachlässigen kann, so ist der Flüssigkeitsdruck auf die zweite Kugel:

(73) $$P = \frac{2}{3}\pi\varrho b^3\left(\frac{dv}{dt} + 3\frac{a^3}{r^3}\frac{du}{dt}\right) + \frac{6\pi\varrho a^3 b^3}{r^4}u^2 \quad ,$$

und er wirkt in der Richtung von der ersten Kugel weg; je nach dem Verhältnis des ersten zum zweiten Gliede wird also scheinbare Anziehung oder Abstoßung auftreten. Wenn insbesondere beide Kugeln sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegen, so bleibt nur das zweite Glied übrig: solche Kugeln stoßen sich also scheinbar ab, und zwar mit einer Kraft, die mit den Kuben ihrer Radien direkt, mit dem Biquadrat ihres Abstands umgekehrt proportional ist, außerdem aber noch für jede der beiden Kugeln einen besonderen Faktor enthält, nämlich das Quadrat der Geschwindigkeit der anderen Kugel; nur für gleiche Geschwindigkeiten werden beide Kräfte einander gleich. — Sind die Kugeln gleich und bewegen sie sich mit gleicher Geschwindigkeit einander entgegen, so gibt es in jedem Moment eine Symmetrieebene, diese kann man zur festen Wand machen und alles, was jenseits ihrer ist, weglassen: man gelangt dann zu dem Satze, daß eine sich auf eine Wand zubewegende Kugel von dieser scheinbar abgestoßen wird; ihre Geschwindigkeit nimmt ab, es tritt, wie man sagen kann, Stauung ein; man kann auch sagen, die Kugel bewege sich bei Annäherung an die Wand so, als ob ihre Masse im Verhältnis von

(74) $$1 + \frac{3}{8}\frac{a^3}{d^3} : 1 \qquad \text{oder} \qquad 1 + \frac{3}{8}\cdot\frac{1}{\delta^3} : 1$$

vergrößert würde, wo d den augenblicklichen Abstand ihres Zentrums von der Wand in Zentimeter, δ denselben in Kugelradien bedeutet. — Ganz entsprechend findet man, daß zwei Kugeln, die sich senkrecht zu ihrer Zentrallinie bewegen, sich anscheinend anziehen; und dasselbe gilt dann auch von einer einzigen Kugel, die sich in der Nähe einer festen Wand parallel zu dieser bewegt: sie wird zu der Wand hingezogen. — Die Bewegung einer Kugel nahe einer Wand kann man schließlich leicht für den Fall verallgemeinern, daß die Bewegungsrichtung mit der Normale auf der Wand einen beliebigen Winkel ψ bildet: je nachdem nämlich, wenn

(75) $$\operatorname{tang}\alpha = 2\sqrt{\frac{a^3 + 4d^3}{a^3 + 8d^3}} = 2\sqrt{\frac{4\delta^3 + 1}{8\delta^3 + 1}}$$

gesetzt wird, der Winkel ψ zwischen α und $\pi - \alpha$ liegt oder aber kleiner als α bezw. größer als $\pi - \alpha$ ist, wird die Kugel angezogen oder abgestoßen; für $\psi = \alpha$ oder $\pi - \alpha$ bleibt die Kugel ungestört, d. h. bei einem Winkel, der in größerer Ferne $54\,^1/_2{}^0$ beträgt, bei Annäherung aber zunimmt.

Bisher ist von der fortschreitenden Bewegung zweier Kugeln die Rede gewesen. Auch die oszillierende Bewegung läßt sich analytisch verfolgen und führt zu entsprechend interessanten Schlüssen. Man vergleiche hierzu Arbeiten

[1] G. G. STOKES, Cambr. Phil. Trans. **8.** 1843; Papers **1.** 28. 230. — W. M. HICKS, Trans. Roy. Soc. **171.** 1880. — C. NEUMANN, Hydrodyn. Unters. Leipzig 1883. — A. B. BASSET, Proc. Lond. math. Soc. **18.** 369. 1887. — R. A. HERMANN, Quart. Journ. of math. **22.** 204. 370. 1887.

von GUTHRIE (nach W. THOMSON), BJERKNES, HICKS u. A.[1] Was zunächst die kleinen Pendelschwingungen betrifft, so ist zwischen zwei Fällen zu unterscheiden. Im ersten, wenn nämlich die eine Kugel A pendelt, die andere in Ruhe ist, ergibt die obige Formel als Mittelwert der auf B wirkenden Kraft null; in erster Annäherung erfährt also die ruhende Kugel keine Einwirkung. Geht man aber bei Entwickelung der allgemeinen Formeln einen Schritt weiter, so findet man das von null verschiedene Glied

(76) $$W' = \frac{6\pi\varrho a^3 b^3}{r^6}\overline{u^2} ,$$

wo $\overline{u^2}$ den Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeit von A bedeutet; die ruhende Kugel wird also zur pendelnden hingezogen, entsprechend dem schon von THOMSON hervorgehobenen Umstand, daß auf der der pendelnden Kugel zugewandten Seite der ruhenden Kugel die Geschwindigkeit der Flüssigkeit im Durchschnitt größer, also der Druck kleiner ist als auf der abgekehrten Seite. Andererseits erfährt auch die pendelnde Kugel eine Einwirkung von der ruhenden, die Periode ihrer Schwingungen wächst nämlich, wenn m' die Masse der verdrängten Flüssigkeit ist, angenähert im Verhältnis

(77) $$1 + \frac{3}{4}\,\frac{m'}{m + \frac{1}{2}m'}\,\frac{a^3 b^3}{r^6} : 1 .$$

Wenn andererseits beide Kugeln pendeln, und zwar mit gleicher Periode, so ist, unter $\overline{uv}$ den Mittelwert von uv verstanden, die Einwirkung der Kugeln aufeinander

(78) $$W = \frac{6\pi\varrho a^3 b^3}{r^4}\overline{uv} ;$$

diese Wirkung ist also viel kräftiger als die vorige; und zwar ist es eine Anziehung, solange die Phasen von u und v sich höchstens um $^1/_4$ Periode unterscheiden; ist sie genau so groß, so findet keine Wirkung statt; ist sie größer, so tritt Abstoßung auf.

Die meisten der obigen Fälle sind, außer für Kugeln, auch für Zylinder ausgerechnet worden; jedoch muß es an diesem Hinweis genügen.

Pulsationen von Kugeln in Flüssigkeit. Ein besonders interessanter Fall ist der, wo die Kugeln periodisch ihr Volumen vergrößern und verkleinern. Man kann sie dann offenbar als Quellen von veränderlicher Ergiebigkeit ansehen, es tritt eine Änderung des hydrodynamischen Druckes und damit wiederum eine scheinbare Wechselwirkung zwischen den Kugeln ein. BJERKNES hat diese Theorie zuerst entwickelt, dann sind ihm HICKS, VOIGT u. A. gefolgt. Die Wirkung zeichnet sich durch besondere Intensität aus, sie ist nämlich nicht, wie bei den Oszillationen, der vierten, sondern der zweiten Potenz des Abstands umgekehrt proportional; ferner ist sie, wie VOIGT auf besonders einfache Weise gezeigt hat, proportional mit den Quadraten der Kugelradien, proportional mit den Amplituden α, β der Pulsationen und umgekehrt proportional mit dem Quadrat der, bei beiden Kugeln als gleich angenommenen, Pulsationsdauer T, in Formel:

(79) $$W = \frac{8\pi^3\varrho a^2 b^2 \alpha\beta}{r^2 T^2} .$$

Was schließlich den Sinn der Wirkung betrifft, so ist sie eine Anziehung bei gleichen Phasen und auch dann noch, wenn die Phasendifferenz bis zu $^1/_4$ Periode geht, darüber hinaus aber eine Abstoßung.

[1] C. A. BJERKNES, s. w. u. — F. GUTHRIE, Phil. Mag. (4) **41.** 405. 1871. — W. M. HICKS, a. a. O. — Zwischen den Formeln von GUTHRIE u. BJERKNES besteht in einigen Fällen eine gewisse Differenz.

Die Theorie ist dann von HICKS, VOIGT, PEARSON u. A. auch auf mehr als zwei Kugeln (es tritt dann an die Stelle des Faktors für die aktive Kugel eine Summe entsprechender Ausdrücke) sowie auf nichtsphärische Körper (Ellipsoide, Zylinder) ausgedehnt worden; für Zylinder wird sogar die Wirkung, wie zu erwarten, umgekehrt proportional der Entfernung selbst.[1]

Experimentelle Untersuchungen. Die scheinbaren Fernkräfte zwischen zwei in Wasser sich bewegenden Kugeln sind von BJERKNES, in Verbindung mit SCHJÖTZ, auch experimentell untersucht worden, und zwar in einer Reihe sehr mannigfaltiger und merkwürdiger Studien. Mit Hilfe von Rollen und Fäden, die abgebrannt wurden und damit die Kugeln herabfallen ließen, später auch mit Hilfe federnder Vorrichtungen und auf andere kunstvolle Weise wurden zunächst pendelnde Bewegungen von Kugeln erzeugt, wobei ein parallepipedischer oder zylindrischer Trog von möglichst großen Dimensionen benutzt wurde. Zwei Eschenholzkugeln von 220 g Gewicht, die in einem Abstand von 15 cm durch das Wasser herabfielen, näherten sich bis zur Berührung; auch Kugeln von verschiedenem Gewicht und solche, die aus verschiedenen Höhen fielen, zogen sich an, auch eine auf dem Wasser schwimmende Kugel trat mit der herabfallenden in Wechselwirkung. Bei entgegengesetzter Phase, d. h. wenn die eine Kugel fiel, die andere gleichzeitig aufstieg, trat eine deutliche Abstoßung auf, die noch bei 15 cm Abstand merklich war. Um gewisse Einwände zu beseitigen, wurde auch mit Kränzen von Kugeln operiert, die sich um die vertikale Achse drehten, und von denen einer sich auch vertikal verschieben konnte: wenn sich letzterer allein drehte, wurde keine Wirkung beobachtet; rotierte aber der feste, so wurde der andere deutlich angezogen. — Durch eine besondere Vorrichtung wurden auch sehr rasche Schwingungen erzeugt; bei einer Amplitude von 0,45 cm und einem Oberflächenabstand von 0,2 cm wurde der letztere mindestens verdoppelt. — Von einer sehr rasch schwingenden Wachskugel wurden genäherte Körper angezogen, welche Lage sie auch gegen die schwingende Kugel haben mochten; in der Bewegungsrichtung mußten sie freilich sehr nahe gebracht werden, in den übrigen durften sie bis zu 8 cm abstehen. — Die Pulsationen — und das sind die interessantesten Versuche — wurden auf verschiedene Weise erzeugt; bei dem gegenwärtig wohl am weitesten verbreiteten Apparat werden Kautschukkapseln durch eine Pumpe abwechselnd aufgebläht und wieder zusammengedrückt, wobei eine Übertragung eine sehr kleine Periode herzustellen erlaubt; die theoretischen Schlüsse finden auch hier Bestätigung, d. h. ein ruhender Körper wird vom pulsierenden angezogen, zwei pulsierende ziehen sich bei gleicher Phase an und stoßen sich bei entgegengesetzter ab; die Wirkung ist ferner, wie es zu erwarten ist, sehr kräftig und noch auf relativ große Abstände wahrnehmbar. — An diesen Beispielen muß es genügen.[2]

Versuche über rotierende Kugeln in Flüssigkeiten, namentlich in zähen Flüssigkeiten sind auch von QUINCKE, WEYHER und HEFFT angestellt worden.[3] Es wurden eine Kugel nahe einer Wand, zwei Kugeln mit gleicher

[1] C. A. BJERKNES, Christiania Förh. 1863. 1868. 1871. 1875; Gött. Nachr. 1876. — Zusammengefaßt und erweitert in dem Buche von V. BJERKNES, Vorles. über hydrodynamische Fernkräfte. Leipzig 1900. (Auf den reichen Inhalt dieser Monographie kann hier nur hingewiesen werden); Rapport au congrès intern. **1.** Paris 1900. — W. M. HICKS, Proc. Cambr. Phil. Soc. **3.** 276. 1878; **4.** 29. 1880. — W. VOIGT, Gött. Nachr. 1891. p. 37. — K. PEARSON, Quart. Journ. of math. **20.** 60. 184. 1884. — Verwandte Probleme hat auch behandelt: E. RIECKE, Math. Ann. **30.** 309. 1887. — Eine sehr lesenswerte historische Darlegung der ganzen Frage gibt C. A. BJERKNES in C. R. **84.** 1222. 1309. 1375. 1446. 1493. (1877.) —
[2] C. A. BJERKNES und SCHJÖTZ, Gött. Nachr. 1877. p. 291; im Auszuge auch in vielen anderen Zeitschriften. Ferner: C. A. BJERKNES, C. R. **88.** 165. 280; **89.** 144. 1879; **93.** 303. 1881; Journ. de phys. **9.** 73. 1880; **10.** 509. 1881; Repert. de Phys. **19.** 283. 1883. — Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen in: V. BJERKNES, Vorles. über hydrodyn. Fernkräfte **2.** Leipzig 1903. — Vgl. auch F. GUTHRIE, Phil. Mag. (4) **41.** 423. 1871. — C. DECHARME, C. R. **94.** 440. 527. 643. 722. 1882. — [3] G. QUINCKE, WIED. Ann. **59.** 465. 1896. — WEYHER, C. R. **127.** 811. 1899. — O. HEFFT, Inaug.-Diss. Heidelb. 1900.

oder entgegengesetzter Drehungsrichtung und andere Fälle verfolgt; das Ergebnis ist hinsichtlich des Sinnes der scheinbaren Kräfte nicht einheitlich, indem bald Anziehungen, bald Abstoßungen, außerdem aber auch seitliche Verschiebungen konstatiert wurden; es scheint das von der Natur der benutzten Flüssigkeit, besonders von ihrem Klebrigkeitsgrade, aber auch von Unterschieden der Konfiguration der rotierenden Kugeln und anderen Umständen abzuhängen. Zwei Kugeln z. B., die in einer klebrigen Flüssigkeit mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit rotieren, zeigen erstens Anziehung und Abstoßung in periodischem Wechsel, außerdem aber eine Drehung der Verbindungslinie der Kugelzentren um eine parallele Achse, wobei der Sinn beider Drehungen wiederum je nach den Umständen verschieden oder gleich ausfällt.

4. Flüssigkeitsbewegung in mehrfach zusammenhängenden Räumen.

Die bisherigen Betrachtungen und Ergebnisse gelten nur, wenn der Flüssigkeitsbereich einfach zusammenhängend ist. Ist der Raum, den die festen Körper für die Flüssigkeit frei lassen, n-fach zusammenhängend, so gibt es in ihm n voneinander unabhängige, geschlossene Linien, die sich ohne Überschreitung der Grenzen des Raumes nicht zum Verschwinden bringen lassen. Es können dann Stromlinien in sich zurücklaufen und es findet in ihnen eine bestimmte Zirkulation (p. 951) statt. Das Geschwindigkeitspotential φ ist hier mehrwertig oder zyklisch, die Bewegung der Flüssigkeit ist durch die der festen Körper nicht mehr, wie früher, vollständig bestimmt; es muß noch etwas über ihre Zirkulation ausgesagt werden. Die Ansätze der bisherigen Theorie sind nicht mehr gültig, weder die LAGRANGEschen Gleichungen noch das HAMILTONsche Prinzip; es ist das Verdienst von BOLTZMANN, hierauf, aus Anlaß einer Abhandlung von KIRCHHOFF, zuerst hingewiesen und den Weg zu entsprechender Modifikation angegeben zu haben. Im übrigen haben sich zahlreiche Autoren an der neuen Theorie beteiligt; hervorzuheben sind THOMSON und TAIT, C. NEUMANN, LARMOR, JUKOWSKY, RIECKE, PURSER, BASSET, LAMB, BURTON, CULLIS und COMBEBIAC.[1] Namentlich hat C. NEUMANN die Formeln, die an die Stelle des HAMILTONschen Prinzips treten, eingehend entwickelt; und BASSET hat den LAGRANGEschen Gleichungen die im vorliegenden Falle zweckmäßigste Form gegeben, wobei gewisse verallgemeinerte Geschwindigkeiten auftreten.

Die Zerlegungsmethode läßt sich übrigens auch hier anwenden; nur treten zu den bisherigen sechs Gliedern des Geschwindigkeitspotentials noch so viel neue hinzu, als es unabhängige, das Gebiet zu einem einfach zusammenhängenden machende Schnittflächen gibt, durch deren jede Zirkulation stattfindet. Man erhält somit den Ausdruck

$$\varphi = u\varphi_1 + v\varphi_2 + w\varphi_3 + p\varphi_4 + q\varphi_5 + r\varphi_6 + k_1\omega_1 + k_2\omega_2 + \dots \quad ,$$

wo k_1, k_2 u. s. w. die Werte der Zirkulation in den einzelnen voneinander unabhängigen, nicht verschwindbaren Umläufen sind; dabei muß jede der neuen Funktionen ω die Bedingungen erfüllen, daß erstens die LAPLACEsche Gleichung

[1] L. BOLTZMANN, CRELLES Journ. **73.** 111. 1871. — THOMSON u. TAIT, Nat. Phil. 2. ed. **1.** — W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. Edinb. **7.** 668. 1870; Phil. Mag. (4) **45.** 1873. — J. PURSER, Phil. Mag. Nov. 1878. — C. NEUMANN, Hydrodynamische Untersuchungen. Leipz. 1883. — C. LARMOR, Proc. Lond. math. Soc. **15.** 1884. — N. JUKOWSKY, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **17.** 1885. — E. RIECKE, Math. Ann. **30.** 309. 1887; **32.** 203. 1888. — A. B. BASSET, Proc. Cambr. Phil. Soc. **6.** 47. 117. 1887. — H. LAMB, Einleitung in die Hydrodynamik, p. 203. — C. V. BURTON, Phil. Mag. (5) **35.** 490. 1893. — C. E. CULLIS, Inaug.-Diss. Jena 1896. — M. COMBEBIAC, Bull. Soc. math. **34.** 63. 1906.

gilt, der normale Differentialquotient an der betreffenden festen Oberfläche, in der Unendlichkeit aber alle Differentialquotienten verschwinden, und endlich, es müssen monozyklische Funktionen sein mit der zyklischen Konstante eins, d. h. der Sprung an der Schnittfläche σ muß eins sein. Die kinetische Energie erhält nun auch noch neue Glieder zu den alten, nämlich einen Ausdruck von der Form

$$\sum K_{rr} k_r^2 + 2 \sum K_{rs} k_r k_s \quad , \tag{80}$$

wo

$$K_{rr} = \varrho \int \frac{\partial \omega_r}{\partial n} d\sigma_r \quad , \qquad K_{rs} = \varrho \int \frac{\partial \omega_r}{\partial n} d\sigma_s = \varrho \int \frac{\partial \omega_s}{\partial n} d\sigma_r$$

gesetzt ist. Es ist leicht einzusehen, welche Bedeutung dieser Zusatz hat. Eine im Unendlichen ruhende Flüssigkeit kann sich nämlich auch im Endlichen nicht bewegen, wenn sich in ihr ein ruhender Körper von einfach zusammenhängendem Charakter, z. B. eine ruhende Kugel befindet; wohl aber kann sie sich bewegen, und zwar in Form von Zirkulation, wenn der feste Körper mehrfach zusammenhängend, z. B. ein Ring ist; die kinetische Energie dieser Bewegung, die die Flüssigkeit ausführen würde, wenn der Körper ruhte, ist jenes Zusatzglied.

Ganz entsprechend sind nun die Kräfte zu bilden, und zwar ist wieder die Vorstellung der Impulse am zweckmäßigsten, d. h. der Kräfte, die durch momentanes Wirken den jetzigen Bewegungszustand aus dem der Ruhe erzeugen würden. Sie setzen sich ebenfalls aus zwei Teilen zusammen, nämlich aus den Impulsen, die die Bewegung des festen Körpers erzeugen würden, X_1, Y_1, Z_1, L_1, M_1, N_1, und zweitens aus den Impulsen, die auf die Schnittflächen wirken und die Zirkulation erzeugen würden, X_2, Y_2, Z_2, L_2, M_2, N_2; die Summen seien X, Y, Z, L, M, N. Es ergibt sich alsdann, wenn zur Abkürzung (l, m, n die Richtungskosinus der Normale nach der Flüssigkeit hin):

$$\left\{ \begin{aligned} X_0 &= \varrho k_1 \int \left(l - \frac{\partial \varphi_1}{\partial n} \right) d\sigma_1 + \dots \quad , \\ L_0 &= \varrho k_1 \left(n y - m z - \frac{\partial \varphi_4}{\partial n} \right) d\sigma_1 + \dots \end{aligned} \right. \tag{81}$$

sowie entsprechendes für Y_0, Z_0, und für M_0, N_0 gesetzt wird, für die Gesamtimpulskräfte:

$$X = \frac{\partial U}{\partial u} + X_0 \text{ u. s. w.,} \qquad L = \frac{\partial U}{\partial p} + L_0 \text{ u. s w.} \tag{82}$$

X_0 u. s. w. sind offenbar die Impulse, die diejenige Bewegung der Flüssigkeit erzeugen würden, die übrig bleibt, wenn der Körper durch Kräfte, die auf ihn allein wirken, zur Ruhe gebracht wird.

Kreisring in Flüssigkeit. Zu den Körpern von mehrfachem Zusammenhange gehören hauptsächlich alle „durchbohrten" Körper, indem nämlich jede Durchbohrung, jedes, mit der Außenwelt frei kommunizierende Loch einen Zusammenhang und eine mögliche Zirkulation repräsentiert. Die einfachste derartige Form ist offenbar der Ring, der u. a. von THOMSON, RIEMANN, LAMB, HICKS und BASSET behandelt worden ist. Gibt man der Ringachse Kreisform, läßt aber die Querschnittform willkürlich, und legt man die x-Achse senkrecht zur Ringebene, so hat man wegen der radialen Symmetrie, entsprechend der Gleichung (54, dort liegt aber die Achse anders), nur mit Hinzufügung eines Zirkulationsgliedes:

$$2\,U = c_{11} u^2 + c_{22} (v^2 + w^2) + c_{44} p^2 + c_{55} (q^2 + r^2) + K k^2 \quad , \tag{83}$$

und die Impulskräfte werden:

$$(84)\quad \begin{cases} X = c_{11}\, u + X_0 \;, & Y = c_{22}\, v \;, & Z = c_{22}\, w \;, \\ L = c_{44}\, p \;, & M = c_{55}\, q \;, & N = c_{55}\, r \;. \end{cases}$$

Von den Bewegungsgleichungen sind einige sofort zu integrieren und liefern:

$$p = \text{const} \;, \qquad u = \text{const} \;;$$

die übrigen nehmen, wenn $p = 0$ gesetzt und angenommen wird, daß der Ring nur wenig aus dem Zustand gleichförmiger Bewegung parallel der x-Achse gestört werde, die Form:

$$(85)\quad \begin{cases} c_{22} \dfrac{dv}{dt} = -(c_{11}\, u + X_0)\, r \;, & c_{22} \dfrac{dw}{dt} = (c_{11} + X_0)\, q \;, \\ c_{55} \dfrac{dq}{dt} = -\left[(c_{11} - c_{22})\, u + X_0\right] r \;, & c_{55} \dfrac{dr}{dt} = +\left[(c_{11} - c_{12})\, u + X_0\right] q \end{cases}$$

an, woraus sich durch Elimination von r

$$(86)\quad c_{22}\, c_{55} \frac{d^2 v}{dt^2} = -(c_{11}\, u + X_0)\left[(c_{11} - c_{22})\, u + X_0\right] v$$

nebst einer entsprechenden Gleichung für w ergibt. Soll die Bewegung stabil sein, so ist daher hinreichend und notwendig, daß der Koeffizient v rechts negativ sei; und die Dauer einer kleinen Oszillation wird:

$$(87)\quad T = 2\pi \sqrt{\frac{c_{22}\, c_{55}}{(c_{11}\, u + X_0)\left[(c_{11} - c_{22})\, u + X_0\right]}} \;.$$

Die fortschreitende Bewegung des Ringes durch die Flüssigkeit kann man sich im großen ganzen leicht veranschaulichen, ebenso wie die gleichzeitige Zirkulation der Flüssigkeit durch sein Loch hindurch; übrigens werden wir ganz identische Verhältnisse bei der Bewegung eines Wirbelrings (nächster Artikel) wiederfinden. Die tatsächliche Ausrechnung ist von HICKS mit Hilfe der sogen. Toroidfunktionen vollzogen worden; spezielle Fälle hat BASSET ansgerechnet, es fehlt jedoch hier an Raum dafür.

Die Bewegung zweier Ringe in einer Flüssigkeit ist von KIRCHHOFF behandelt und hinsichtlich des schon erwähnten Punktes von BOLTZMANN berichtigt worden; auch sei auf eine Arbeit von RIECKE hingewiesen, in der die KIRCHHOFFsche Betrachtung verallgemeinert wird. Die Ringe bewegen sich, ähnlich wie zwei Kugeln, so, als ob gewisse Kräfte zwischen ihnen wirkten (s. w. u.).

Eine sehr sorgfältige und reichhaltige Arbeit von CULLIS beschäftigt sich mit der Bewegung komplizierter durchlochter Körper, insbesondere von Drahtgestellen mannigfacher Art, deren geometrischer und hydrodynamischer Charakter zunächst, um die auf dem vorliegenden Gebiete vielfach hervorgetretenen Unklarheiten zu beseitigen, so streng wie möglich definiert wird. Auch wird schließlich die Anwendung auf zwei oder mehrere Ringe gemacht.

Noch verwickelter ist natürlich der Fall von Körpern, die abgeschlossene Hohlräume in sich enthalten, die ihrerseits von mehrfach zusammenhängendem Charakter und mit Flüssigkeit gefüllt sind; man vergleiche hierzu eine Abhandlung von JUKOWSKI.

Endlich können sich Körper, die selbst einfach zusammenhängend sind, in einem Flüssigkeitsraum bewegen, der derart begrenzt ist, daß er mehrfach zusammenhängenden Charakter annimmt; für den Fall einer kleinen Kugel hat THOMSON dieses Problem untersucht und u. a. gefunden, daß, wenn die Zirkulation um einen in die Unendlichkeit laufenden, feinen, festgehaltenen Draht erfolgt, die Kugel sich so bewegt, als ob sie von dem Drahte umgekehrt proportional mit

dem Kubus der Entfernung angezogen würde. — Die zweidimensionale zyklische Bewegung einer Flüssigkeit um einen sich bewegenden Kreiszylinder haben Lord RAYLEIGH und GREENHILL[1] untersucht; ohne äußere Kräfte wird die Bahn des Mittelpunkts ein Kreis, bei konstanter Kraft wird sie eine Trochoide.

Analogien mit elektrischen und magnetischen Erscheinungen. Das in dem vorliegenden Artikel behandelte Phänomen gehört zu denen, die die vergleichende Betrachtung geradezu herausfordern. Denn es hat sich hier gezeigt, daß bei der Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten scheinbare Kräfte auftreten, die ganz den Charakter von Fernkräften haben und somit stark an die Kräfte der Gravitation, der Elektrizität und des Magnetismus erinnern. Oder umgekehrt: die vorliegenden hydrodynamischen Erscheinungen bieten, da bei ihnen die nur scheinbare Fernnatur der Kräfte klar zutage tritt, eine willkommene Analogie zu den Vorstellungen, die man sich in der Feldtheorie der Elektrizität und des Magnetismus zu bilden hat, um auch hier die Fernkräfte auf Druckwirkungen zurückzuführen. Daraus ergibt sich freilich auch, daß der Schwerpunkt des Interesses an der in Rede stehenden Analogie in die Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus fällt; es wird daher hier eine kurze Erwähnung der Hauptpunkte genügen: 1. Das Geschwindigkeitspotential einer Flüssigkeit, in der eine Kugel sich bewegt, ist gleich dem Potential einer magnetischen Molekel im Zentrum der Kugel, dessen magnetische Achse die Richtung der Bewegung der Kugel hat und dessen magnetisches Moment $\frac{1}{2}R^3$ mal der Geschwindigkeit ist. Die Geschwindigkeit in der Flüssigkeit ist also hier überall ebensogroß wie dort die Kraft im magnetischen Felde. 2. Die von KIRCHHOFF untersuchten beiden Ringe in Flüssigkeit wirken aufeinander so, als ob sie sich im leeren Raume befänden, aber von elektrischen Strömen durchflossen wären; allgemeiner (RIECKE): Wenn eine Flüssigkeit von bestimmter Dichte durch die Ringe hindurch zirkuliert, so üben diese eine scheinbare Wechselwirkung aus entgegengesetzt gleich der elektrodynamischen Wechselwirkung entsprechender, auf den Ringoberflächen ausgebreiteter galvanischer Strömungen. 3. Die Kräfte, die zwei schwingende oder pulsierende Kugeln in Flüssigkeit aufeinander ausüben, sind den elektrischen und magnetischen Kräften gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt; eine Analogie, die BJERKNES[2] u. A. noch weiter durchgeführt haben und die sie veranlaßt hat, diese Erscheinungen als hydroelektrische und hydromagnetische zu bezeichnen. Einige weitere Analogien zwischen hydrodynamischen und elektrischen Erscheinungen sehe man in einer Abhandlung von RIECKE.[3]

---

[1] Lord RAYLEIGH, Mess. of math. (2) **7.** 1877; Papers **1.** 344. — A. G. GREENHILL, Mess. of math. (2) **9.** 1880. — [2] C. A. BJERKNES, C. R. 1879, an verschiedenen Stellen. — C. DECHARME, a. a. O. — [3] E. RIECKE, Math. Ann. **30.** 309. 1887. — Es wird hier u. a. gezeigt, daß die BJERKNESschen Analogien nicht konsequent durchführbar sind und eine mehr formale als sachliche Bedeutung haben.

Wirbelbewegung.

Von F. AUERBACH.

Einleitung. Die in der Wirklichkeit auftretenden Bewegungen der Flüssigkeiten tragen schon für das Auge einen Charakter von großer Komplikation an sich. Es liegt das zum großen Teile daran, daß die Teilchen außer der fortschreitenden und schwingenden Bewegung (Strömungen und Wellen) auch Rotationen ausführen, teils um gemeinsame Achsen, teils um Achsen, die von Ort zu Ort zu variieren scheinen. Studiert man die Erscheinung näher, so sieht man, daß es die tangentiale Wechselwirkung der Teilchen, also die Reibung ist, die diese Wirbelbewegungen zumeist hervorruft, und die sie andererseits auch, falls sie durch sie oder auf anderem Wege entstanden sind, fortwährend wieder auszugleichen strebt. In den idealen Flüssigkeiten, wie sie die im engeren Sinne verstandene Hydrodynamik behandelt, und welche der Reibung entbehren, können dagegen Wirbel weder entstehen noch vergehen; sie müssen daher, wenn sie vorhanden sind, von jeher vorhanden gewesen sein und ewig andauern. Untersucht man diese Wirbelbewegungen und stellt ihre Gesetze auf, so erhält man, außer der Lösung dieses auf ideale Flüssigkeiten bezüglichen Problems selbst, jedenfalls auch eine gewisse Grundlage für das Studium des komplizierten Problems der Wirbelbewegung in reibenden Flüssigkeiten. Ist hiernach die in Rede stehende Theorie in doppelter Hinsicht bedeutungsvoll, so wird diese Bedeutung noch erhöht durch zwei Anwendungen der Theorie; die eine, praktischer Natur, bezieht sich auf die Erscheinung der Wirbelbewegungen der Atmosphäre (Zyklonen u. s. w.), die andere, theoretischer Natur, betrifft eine neue Anschauung von den Atomen, die, dieselben als Wirbelatome hinstellend, sehr geeignet erscheint, die beiden von altersher einander gegenüberstehenden Hypothesen über die Beschaffenheit der Materie, die Stetigkeitshypothese und die Molekularhypothese, bis zu einem gewissen Grade miteinander zu versöhnen. Schließlich sei bemerkt, daß ein Teil der Theorie für Flüssigkeiten und Gase gemeinschaftlich entwickelt werden kann.

Die erste hierher gehörige Untersuchung ist in einer Abhandlung von SVANBERG[1] enthalten, sie führt bereits zu einigen bemerkenswerten Resultaten, ohne daß ihr Verfasser jedoch deren Tragweite erkannt hätte. Ähnliches gilt von einigen Betrachtungen CAUCHYS.[2] Eine Untersuchung von bereits sehr allgemeiner Natur stellte STOKES[3] an. Derjenige aber, der die Theorie der Wirbelbewegung als eine besondere Disziplin begründete, war V. HELMHOLTZ.[4] Im Anschluß an ihn haben dann insbesondere Sir W. THOMSON[5], J. J. THOMSON[6],

---

[1] SVANBERG, K. Vetensk. Ac. Handl. 1839. p. 139; CRELLES Journ. **24.** 153. — [2] A. CAUCHY, Mém. Sav. Etr. **1.** 1827. — [3] G. G. STOKES, Cambr. Phil. Trans. **8.** 287. 1845. — [4] H. v. HELMHOLTZ, CRELLES Journ. **55.** 25. 1858; Wiss. Abh. **1.** 101. — [5] W. THOMSON, Trans. Roy. Soc. Edinb. **25.** 217. 1867. — [6] J. J. THOMSON, A Treatise of the motion of vortex rings. Lond. 1883.

HANKEL[1], BELTRAMI[2] u. A.[3] die allgemeine Theorie gefördert; von den spezielleren Untersuchungen wird an Ort und Stelle die Rede sein. Von historischen und systematischen Monographien seien, außer den Büchern über Hydrodynamik im allgemeinen noch die von QUINT, J. J. THOMSON, BRILLOUIN, POINCARÉ[4] erwähnt.

1. Allgemeine Theorie.

Grundlagen. Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildet die Art und Weise, wie man sich (p. 945—948) die allgemeinste Bewegung der Flüssigkeitsteilchen zerlegt denken kann; es unterscheiden sich in dieser Hinsicht, wie schon dort bemerkt wurde, die Flüssigkeiten durchaus nicht von den festen Körpern, und es gelten daher auch hier die für letztere entwickelten Formeln (vgl. Artikel „Elastizität im allgemeinen"). Hiernach kann man die allgemeinste Änderung, die ein Flüssigkeitsteilchen im Zeitelement erfährt, aus einer Verschiebung, einer Ausdehnung und einer Drehung zusammensetzen; und jeden dieser drei Bestandteile, der sich auf eine beliebige, also im allgemeinen schiefe Achse bezieht, kann man wiederum in drei Komponenten nach den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems zerlegen. Für die Drehung ergeben sich sofort einige Sätze und Beziehungen, die zum Teil schon in der allgemeinen Hydrodynamik (p. 945 ff.) erwähnt wurden, hier aber im Zusammenhange Platz finden müssen. Durch die Geschwindigkeitskomponenten u, v, w drücken sich die Komponenten der Drehungsgeschwindigkeit mittels der Gleichungen

$$(1)\quad \xi = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right), \quad \eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right), \quad \zeta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right)$$

aus; sie heißen Drehungskomponenten oder Wirbelkomponenten. Sind sie gleich null, so sind es also auch die rechten Seiten dieser Gleichungen, und folglich existiert ein Geschwindigkeitspotential [Gleichungen (32) und (35) auf p. 946]. Nennt man also mit Drehungen der Teilchen verknüpfte Flüssigkeitsbewegungen Wirbelbewegungen, so stehen diese den Potentialbewegungen gegenüber. Die Resultante von ξ, η, ζ ist, in der Vektorsprache, der Quirl von u, v, w:

$$(\xi, \eta, \zeta) = \text{quirl}\,(u, v, w) \quad .$$

Die anschaulichste Form, in der die Definition der beiden Bewegungsarten ausgesprochen werden kann, ist wohl die folgende von MAXWELL (in der Encycl. Brit.) gegebene: Die Bewegung einer Flüssigkeit heißt wirbelfrei, wenn sie so beschaffen ist, daß, wenn ein kugelförmiger Teil derselben plötzlich erstarrte, die starre Kugel keine Drehung um irgend eine Achse erleiden würde; ist dagegen die Bewegung der Flüssigkeit wirbelnd, so ist die Achse und die Winkelgeschwindigkeit irgend eines kleinen Teiles der Flüssigkeit identisch mit den entsprechenden Größen des entsprechenden, kleinen, kugeligen, plötzlich erstarrt gedachten Teiles. Wie scharf der Gegensatz zwischen Potential- und Wirbelbewegung ist, zeigt sich, wenn man ξ, η, ζ mit Hilfe der LAGRANGEschen Gleichungen (p. 938) ausdrückt; es wird dann [Gleichung (39)] unter Beifügung des Faktors ϱ (Dichte):

[1] H. HANKEL, Zur allgemeinen Theorie der Bewegung der Flüssigkeit. Göttingen 1861. — [2] L. BELTRAMI, Mem. Bologna **1.** 431; **2.** 381; **3.** 349. 1871—73; Ricerche sulla cinem. dei fluidi. Bol. 1875. — [3] So z. B. H. LAMB, Mess. Math. (2) **7.** 41. 1877, wo die Ableitungen v. HELMHOLTZ' und THOMSONs verglichen werden, ferner W. M. HICKS, Trans. Roy. Soc. **1.** 161. 1884; **2.** 725. 1885. — Dagegen ist es überflüssig, auf die gegen die Begründung der Wirbeltheorie von verschiedenen Seiten (BERTRAND, VELTMANN u. s. w.) erhobenen Einwände, die, soweit es erforderlich war, widerlegt worden sind, hier einzugehen, nur eine Arbeit von RAUSENBERGER wird erwähnt werden müssen. — [4] N. QUINT, Inaug.-Diss. Amst. 1888. — J. J. THOMSON, s. oben. — M. BRILLOUIN, Ann. de Toulouse **1.** 1887; Rech. s. div. quest. d'Hydr. Paris 1891. — H. POINCARÉ, Th. des tourbillons. Paris 1893.

$$(2)\quad \begin{cases} \xi = \varrho\left(A\frac{\partial x}{\partial a} + B\frac{\partial x}{\partial b} + C\frac{\partial x}{\partial c}\right) \quad , \qquad \eta = \varrho\left(A\frac{\partial y}{\partial a} + B\frac{\partial y}{\partial b} + C\frac{\partial y}{\partial c}\right) \quad , \\ \zeta = \varrho\left(A\frac{\partial z}{\partial a} + B\frac{\partial z}{\partial b} + C\frac{\partial z}{\partial c}\right) \quad , \end{cases}$$

wo $a\,b\,c$ die Koordinaten des Teilchens $x\,y\,z$ zur Zeit $t = 0$ und folglich, wie man aus den Gleichungen selbst ersieht, ϱA, ϱB, ϱC die Werte von $\xi\,\eta\,\zeta$ für $t = 0$ sind. Rotiert also das Teilchen zur Zeit $t = 0$, so rotiert es immer; rotiert es zur Zeit $t = 0$ nicht, so rotiert es nie. Allgemeiner: Ein Teilchen rotiert entweder immer oder nie. Hieraus ergibt sich, daß bei idealen Flüssigkeiten die beiden Arten von Bewegung: Potentialbewegung und Wirbelbewegung, streng geschieden sind, daß die eine niemals in die andere übergehen kann. Es ist aber hierzu, um exakt zu sein und Mißverständnisse auszuschließen, eine Reihe von Bemerkungen zu machen. Erstens die folgende: Eine Flüssigkeit kann sich zusammensetzen aus Teilen, welche in Potentialbewegung, und aus solchen, welche in Wirbelbewegung begriffen sind. Die Wirbelbewegung kann nun im Laufe der Zeit in immer andere Gebiete des von der Flüssigkeit erfüllten Raumes fortschreiten, also in Gebiete, in denen vorher nur Potentialbewegung bestand; aber dafür sind es eben jetzt auch andere materielle Teilchen, welche diese Gebiete erfüllen. Mit anderen Worten: die Wirbelbewegung haftet nicht am Raume, sondern an den materiellen Flüssigkeitsteilchen und begleitet diese überall hin, wohin diese durch die fortschreitende Bewegung geführt werden. Zweitens hat HADAMARD auf einen Fall aufmerksam gemacht, wo das Gesetz eine Ausnahme erfährt: Stoßwellen können nämlich nach seinen Ausführungen auch in idealen Flüssigkeiten Wirbel erzeugen. — Drittens hat SCHÜTZ, veranlaßt durch die Tatsache, daß bei den Experimenten über Wirbelbildung die Zähigkeit der Flüssigkeit keine merkliche Rolle spielt, vielmehr auch in Wasser u. s. w. die Wirbelbildung sehr leicht von statten geht, die Formulierung des Satzes zu vervollständigen gesucht und gefunden, daß er nur gilt, wenn die Flüssigkeit sich im vollkommenen thermodynamischen Gleichgewicht befindet, was, wie die analytische Entwickelung lehrt, nur dann der Fall ist, wenn die Größe dp/ϱ ein vollständiges Differential ist. Das ist aber nur der Fall in einer Flüssigkeit, in der sich alle möglichen Druckschwankungen entweder vollkommen isotherm oder vollkommen adiabatisch ausgleichen, nicht aber in beliebig und vielleicht sogar diskontinuierlich bewegten Flüssigkeiten; ferner noch in dem Falle, wo die Flüssigkeit mit einer zweiten thermodynamischen Phase koexistiert.[1]

Wie sich der Gegensatz zwischen Potential- und Wirbelbewegung zu einer aufsteigenden Reihe von Bewegungstypen erweitern läßt, ist schon auf p. 946 erwähnt worden. Sind die Wirbelkomponenten Differentialquotienten einer und derselben Funktion φ_1, so nennt man die letztere Wirbelpotential oder Drehungs- oder Rotationspotential. Ist das nicht der Fall, so erhält man einen neuen Quirl, und so fort; man vergleiche hierzu eine Abhandlung von CRAIG.[2] Da ferner der Quirl des Quirls bekanntlich zur LAPLACEschen Funktion Δ (Summe der zweiten Differentialquotienten) führt, erhält man entsprechende Beziehungen zwischen den u, v, w, den zweithöheren u. s. w.

Die wichtigsten allgemeinen Begriffe, Sätze und Beziehungen. Es entsteht nunmehr die Frage, welches das einfache Element wirbelnder Flüssigkeit sei, d. h. ob, wenn nicht die ganze Flüssigkeit wirbelt, diese Art der Bewegung auf gewisse Räume oder Flächen oder Linien oder endlich gar auf Punkte beschränkt sein könne, und wie weit man, gleichviel ob die ganze, oder nur ein Teil der

---

[1] J. HADAMARD, C. R. **136.** 299. 1903. — J. R. SCHÜTZ, WIED. Ann. **56.** 144. 1895. — [2] TH. CRAIG, United States Coast Survey 1881.

Flüssigkeit wirble, in der Zerlegung der wirbelnden Flüssigkeit in materielle wirbelnde Elemente gehen dürfe. Zur Beantwortung dieser Frage dienen die folgenden Entwickelungen und Sätze.

1. Betrachtet man zur Zeit $t = 0$ außer dem Teilchen abc noch das in der Richtung seiner Drehungsachse benachbarte Teilchen $a + da$, $b + db$, $c + dc$, so daß also

$$da : db : dc = A : B : C \tag{3}$$

ist, so findet man, wenn man diese Werte von ABC in die Gleichungen (2) einsetzt, die allgemeinere, nämlich zu beliebiger Zeit gültige Proportion

$$dx : dy : dz = \xi : \eta : \zeta \quad . \tag{4}$$

In Worten: Zwei Teilchen, die zu irgend einer Zeit auf einer Drehungsachse liegen, liegen stets auf einer solchen.

2. Diese Zuordnung von Flüssigkeitsteilchen kann man nun fortsetzen. Man geht von irgend einem Teilchen zu einem zweiten über, das augenblicklich, also stets auf der Drehungsachse des ersten liegt, vom zweiten zu einem dritten, auf der Drehungsachse des zweiten gelegenen u. s. w. Die so entstehende Linie, die eine Wirbellinie heißt, ist ein Gebilde von nicht bloß augenblicklicher, sondern dauernder Bedeutung. Eine Wirbellinie bleibt nämlich stets Wirbellinie und stets aus denselben Teilchen zusammengesetzt. Schon hierdurch wird der Schluß wahrscheinlich gemacht, daß die Wirbellinie das Grundelement wirbelnder Flüssigkeit sei.

3. Für die Drehungsgeschwindigkeit selbst, d. h. für die Größe $\Theta = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ ergibt sich die Proportion

$$\Theta \sim \varrho \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2} \quad , \tag{5}$$

d. h. die Drehungsgeschwindigkeit bleibt im Laufe der Zeit stets proportional mit der Dichte der Flüssigkeit und mit dem Abstand zweier auf der Wirbellinie benachbarten Teilchen.

4. Im allgemeinen wird ein endliches Gebiet des Raumes von wirbelnder Flüssigkeit, also von Wirbellinien erfüllt sein. Faßt man alsdann ein unendlich dünnes Bündel stetig sich aneinander schließender Wirbellinien zusammen, so erhält man einen Wirbelfaden (auch kurz Wirbel). Auch ein solcher Wirbelfaden besteht hiernach stets aus denselben Flüssigkeitsteilchen, und zwar gehören dem inneren desselben stets dieselben und der Oberfläche ebenfalls stets dieselben Teilchen an.

5. Der in 3. für die Wirbellinie ausgesprochene Satz läßt sich für einen Wirbelfaden in andere Form bringen. Da nämlich die Masse eines kurzen Stückes des Wirbelfadens stets dieselbe bleibt, so muß sein Querschnitt sich umgekehrt proportional mit dem Produkt aus der Dichte und dem Abstand der Teilchen in der Längsrichtung ändern. Da nun mit letzterem Produkt die Drehungsgeschwindigkeit direkt proportional ist, muß sie mit dem Querschnitt umgekehrt proportional sein, und man erhält den Satz: Das Produkt der Drehungsgeschwindigkeit in den Querschnitt eines bestimmten Stückes eines Wirbelfadens behält mit der Zeit stets denselben Wert.

6. Wie zwischen jeder Größe und ihren Komponenten, so besteht auch zwischen Θ einerseits und $\xi\,\eta\,\zeta$ andererseits die Beziehung

$$\int d\tau \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) = - \int ds\, \Theta \cos(\Theta n) \quad ,$$

wo $d\tau$ das Element des Integrationsraumes, ds das Element seiner Oberfläche und n dessen nach innen gerichtete Normale ist. Nun folgt aus den Gleichungen (1) die auch an sich wichtige Gleichung

(6) $$\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = 0 \quad ,$$

es ist also auch das Oberflächenintegral rechterseits gleich null. Wendet man dies auf ein durch die Querschnitte q_1 und q_2 begrenztes Stück eines Wirbelfadens an, und nennt man die am Orte von q_1 und q_2 herrschenden Drehungsgeschwindigkeiten Θ_1 und Θ_2, so erhält man

(7) $$q_1 \Theta_1 + q_2 \Theta_2 = \text{const} \quad ,$$

d. h. das Produkt der Drehungsgeschwindigkeit in den Querschnitt hat für alle Stellen eines Wirbelfadens denselben Wert.

7. Faßt man die in 5. und 6. ausgesprochenen Sätze gleichzeitig ins Auge, so sieht man, daß das Produkt $q\Theta$ eine für den Wirbelfaden charakteristische Konstante ist. Man kann sie die Intensität des Wirbels nennen und den ersten jener Sätze dann auch so aussprechen: Die Intensität eines Wirbels bleibt stets dieselbe.

8. In naher Beziehung steht die Drehungsgeschwindigkeit Θ auch zur Größe der Zirkulation (p. 951) in irgend einer geschlossenen, auf der Oberfläche des Wirbelfadens gezogenen und ihn umschließenden Kurve. Man findet nämlich leicht die Sätze: a) die Zirkulation ist in allen Kurven, die denselben Wirbelfaden einschließen, gleich groß; b) die Zirkulation in irgend einer dieser Kurven ist gleich $2q\Theta$ (für $\Theta = 0$, für Potentialbewegung, ist auch die Zirkulation gleich null). Auch durch Vereinigung dieser beiden Sätze kann man den in 6. [Gleichung (7)] enthaltenen Satz ableiten; jene Ableitung rührt von v. HELMHOLTZ, diese von Sir W. THOMSON her. THOMSONS Beweis zeigt, daß der Satz auch für unstetige $\xi \eta \zeta$ gilt, wenn nur $u v w$ stetig sind.

9. Der für die Größe der Zirkulation in 8, b) gefundene Satz läßt sich leicht für beliebige Kurven verallgemeinern und alsdann folgendermaßen in Worten aussprechen: Die Zirkulation in irgend einer geschlossenen Kurve ist doppelt so groß wie die Summe der Intensitäten aller Wirbel, welche sie einschließt.

10. Als eine spezielle, aber wichtige Folgerung ergibt sich aus 6.: Ein Wirbelfaden kann im Innern der Flüssigkeit weder anfangen noch endigen; er endigt also entweder in der Begrenzung der Flüssigkeit oder er läuft in sich zurück und heißt dann Wirbelring. Von der Wirbellinie, als dem elementaren Bestandteil des Wirbelfadens, gilt natürlich dasselbe. Damit ist zugleich endgültig gezeigt, daß die Wirbellinie das einfachste Element wirbelnder Flüssigkeit ist.[1]

Wegen eines besonderen Grenzfalles, wo der Wirbelfaden sich trompetenartig erweitert und schließlich eine Ebene asymptotisch berührt, vergleiche man eine Notiz von BUDDE.[2]

11. Kein Wirbelfaden kann durch einen anderen oder durch ein Stück von sich selbst hindurchgehen. Sind also zwei Wirbelringe, was möglich ist, ineinander gekettet, so bleiben sie es stets; und bildet, was ebenfalls vorkommen kann, ein Wirbelring an irgend einer Stelle einen Knoten, so behält er diesen stets bei.

Es möge hier beiläufig auf die Analogie zwischen Stromlinien und Wirbellinien, Stromfäden und Wirbelfäden (vgl. p. 949 f.) hingewiesen werden, mit dem Bemerken, daß sie freilich nicht in allen Punkten durchführbar ist.

Eine andere Analogie ist die der Bewegung von Wirbeln in Flüssigkeiten mit der Bewegung fester Körper in solchen. Um diese Analogie streng durchzuführen, kann man sich mit RIECKE[3] des Begriffs des Wirbelkörpers bedienen; die denselben bildende Flüssigkeit ist, soweit sie nicht sogar aus Wirbel-

[1] Über die Bedingungen, an welche die Existenz diskreter Wirbelfäden geknüpft ist, siehe L. MARGULES, Wien. Ber. (2) **81.** 810. 1880. — [2] E. BUDDE, Verh. Berl. math. Gesellsch. **1.** 21. 1902. — [3] E. RIECKE, Gött. Nachr. 1888. p. 351.

fäden selbst besteht, in Zirkulation um diese begriffen; die übrige Flüssigkeit dagegen ist in einfacher Strömung begriffen und wird in dieser durch den Wirbelkörper nur in derselben Weise wie durch einen festen Körper gestört.

Das Grundproblem und seine Formulierung. Während die bisherigen Betrachtungen auch für Gase gültig sind, wird dem Folgenden außer den Gleichungen (1) auch die für inkompressible Flüssigkeiten charakteristische Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

zugrunde gelegt und damit die Betrachtung auf solche beschränkt.

Die Frage, was gegeben sein muß, damit in einem bestimmten Falle von Wirbelbewegung die Erscheinung vollständig und eindeutig bestimmt sei, ist von STOKES und v. HELMHOLTZ beantwortet worden; vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit unbegrenzt ist, in der Unendlichkeit ruht, und $u\,v\,w$ stetig sind, genügt es, daß $\xi\,\eta\,\zeta$ für einen Augenblick überall gegeben sind. Es bestimmen sich zunächst $u\,v\,w$ mittels der Gleichungen:

$$u = \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z}\,, \quad v = \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x}\,, \quad w = \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y}\,, \tag{8}$$

oder, in Vektorsprache, kurz

$$(u, v, w) = \operatorname{quirl}(U, V, W)\,, \tag{8 a}$$

wo

$$U = \frac{1}{2\pi}\int\frac{\xi\,d\tau}{r}\,, \quad V = \frac{1}{2\pi}\int\frac{\eta\,d\tau}{r}\,, \quad W = \frac{1}{2\pi}\int\frac{\zeta\,d\tau}{r}\,, \tag{9}$$

$d\tau$ ein Element des von Wirbelfäden erfüllten Raumes und r dessen Entfernung vom Punkte $x\,y\,z$ ist. Hat man so $u\,v\,w$ gefunden, so hat man ohne weiteres die Verrückungen dx, dy, dz, welche die Teile der Wirbelfäden in der Zeit dt erfahren; und hieraus erlauben dann die obigen Sätze die Größen $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$, also die Werte von $\xi\,\eta\,\zeta$ zu beliebiger Zeit abzuleiten. Wie man sieht, bringt jedes Element $d\tau$ in $x\,y\,z$ eine Geschwindigkeit hervor, deren Komponenten

$$\frac{d\tau}{2\pi}\left(\zeta\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y} - \eta\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right), \quad \frac{d\tau}{2\pi}\left(\xi\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z} - \zeta\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\right), \quad \frac{d\tau}{2\pi}\left(\eta\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x} - \xi\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\right) \tag{10}$$

sind, die also selbst, unter ε den Winkel zwischen der Drehungsachse $d\tau$ und der Richtung r verstanden, den Wert

$$\frac{d\tau}{2\pi}\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}\,\frac{\sin\varepsilon}{r^2} = \frac{d\tau}{2\pi}\,\frac{\Theta\sin\varepsilon}{r^2} \tag{11}$$

hat und der Richtung nach auf der durch r und die Drehungsachse gebildeten Ebene senkrecht steht; bekanntlich stimmt mit dieser Geschwindigkeit der Größe und Richtung nach genau überein die Kraft, die ein elektrisches Stromelement auf einen Magnetpol ausübt.

In bezug auf die Verallgemeinerung bezw. Ausdehnung dieser Untersuchung einmal auf den Fall, daß die Flüssigkeit im Endlichen von Oberflächen, in denen der Wert λ der Normalgeschwindigkeit gegeben ist, begrenzt ist, und andererseits auf den Fall von Gasen, deren räumliche Dilatation nicht null, sondern D ist, sei auf die Darstellung von LAMB[1] verwiesen; hier sei nur bemerkt, daß dann außer $\xi\,\eta\,\zeta$ auch noch λ für die ganze Oberfläche bezw. D für den ganzen Raum

[1] H. LAMB, Einl. in die Hydrodynamik, deutsch von REIFF. Freiburg 1884. p. 219.

gegeben sein muß, und daß im letzteren Falle zu $u v w$, wie sie durch die Gleichungen (8) bestimmt sind, noch die Glieder bezw.

$$\frac{\partial P}{\partial x}, \quad \frac{\partial P}{\partial y}, \quad \frac{\partial P}{\partial z}, \quad \text{wo} \quad P = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{D\,d\tau}{r},$$

hinzukommen; diese Glieder stellen eine von $d\tau$ im Punkte xyz erzeugte Geschwindigkeit dar, welche an Größe und Richtung übereinstimmt mit der Kraft, die eine magnetische Masse von der Dichte D auf einen Magnetpol ausübt.[1] Alles in allem sieht man, daß, während die Potentialbewegung von Flüssigkeiten völlig bestimmt ist, wenn die Bewegung der Oberfläche bekannt ist, hier außerdem noch die Bewegung der in der Flüssigkeit vorhandenen Wirbelfäden in ihrem gegenseitigen Einfluß bestimmt sein muß, und daß folglich die einzelnen Aufgaben hier viel verwickelter werden als dort.

Die Gleichungen (10) und (11) kann man auch anwenden auf Punkte der Flüssigkeit in Gebieten derselben, wo keine Wirbel existieren, wo also ein Geschwindigkeitspotential φ vorhanden ist; dasselbe läßt sich dann leicht aus jenen Ausdrücken ableiten. Nimmt man z. B. die Wirkung eines ganzen zurücklaufenden Wirbels, von konstantem Querschnitt q, so kann man den Ausdruck für φ als ein Integral über irgend eine durch ihn begrenzte Fläche S darstellen, und erhält

$$(12) \qquad \varphi = -\frac{q\,\Theta}{2\pi}\int \frac{\cos\varepsilon}{r^2}\,dS,$$

d. h. das in xyz von dem geschlossenen Wirbelfaden hervorgerufene Geschwindigkeitspotential ist proportional dem Querschnitt, der Intensität desselben und der scheinbaren Größe der von ihm eingeschlossenen Fläche, von xyz aus gesehen. Da diese scheinbare Größe sich um 4π ändert, wenn der Punkt xyz den Wirbelfaden einmal umkreist, so ist hier φ zyklisch vieldeutig, und die zyklische Konstante ist das Doppelte der Intensität des Wirbels.

Faßt man jetzt der Allgemeinheit halber den Potential- und den Wirbelteil der Bewegung zusammen, so erhält man die Gleichungen:

$$(13) \qquad u = \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z} \quad \text{u. s. w.}$$

oder kurz

$$(13a) \qquad (u, v, w) = \left[\frac{\partial\varphi}{\partial(x, y, z)}\right] + \text{quirl}(U, V, W).$$

Die vorstehenden Betrachtungen gelten, wie erwähnt, auch noch, wenn $\xi\eta\zeta$ unstetig sind; dagegen setzen sie voraus, daß $u v w$ stetig sind. Werden diese unstetig, so treten besondere Verhältnisse ein. Wenn beispielsweise zwei vorher getrennte und bewegte Flüssigkeitsmassen in Berührung miteinander kommen, so werden sich zwar die gegen die Berührungsfläche senkrechten Geschwindigkeitskomponenten ausgleichen, die tangentialen Komponenten aber werden vermöge ihrer Verschiedenheit Wirbel erzeugen. Man erhält also eine Fläche, der eine unendlich dünne Schicht wirbelnder Flüssigkeitsteilchen anliegt; eine solche Fläche kann man nach v. HELMHOLTZ eine Wirbelfläche und insbesondere, wenn sie in einer Richtung geschlossen ist, nach BELTRAMI eine Wirbelröhre nennen. In ihr sind $u v w$ unstetig, und zwar unterscheiden sich ihre Werte auf beiden Seiten der Fläche, wenn δ ihre Dicke und $l m n$ die Richtungskosinus ihrer Normale sind, um die Beträge

$$2\,\delta(m\zeta - n\eta), \quad 2\,\delta(n\xi - l\zeta), \quad 2\,\delta(l\eta - m\xi);$$

---

[1] Über Wirbelbewegung in Gasen nach obigen Prinzipen s. bes.: L. GRAETZ, Ztschr. f. Math. u. Phys. **25**. 1. 1879. — C. CHREE, Proc. Edinb. Math. Soc. **5**. 52. 1886.

denkt man sich die Koordinatenachsen so gelegt, daß an einer bestimmten Stelle der Wirbelfläche die z-Achse deren Normale und die x-Achse Wirbelachse wird, so hat man an dieser Stelle $\eta = \zeta = 0$, und folglich haben u und w auf beiden Seiten der Wirbelfläche gleiche Werte, v dagegen zwei Werte, die sich um $2\,\delta\,\xi$ unterscheiden. Die unstetige Komponente der Geschwindigkeit ist also nicht nur tangential zur Fläche, sondern auch senkrecht zu den Wirbellinien. Innerhalb der Wirbelfläche muß man sich diese Komponente rapide, aber gleichförmig zunehmend denken von dem Werte auf der einen zu dem Werte auf der anderen Seite, und man hat sich die Wirbel mit dem Mittelwerte beider fortfließend vorzustellen.

Die Aufgabe, eine allgemeine Beziehung zwischen den wirkenden äußeren Kräften und den inneren Vorgängen in der Flüssigkeit aufzustellen und somit eine Gleichung zu finden, die in derselben Weise als Grundgleichung der Wirbelbewegung zu bezeichnen ist, wie die Gleichung (40), p. 949, als Grundlage der Potentialbewegung, ist von THOMSON gelöst worden. Man betrachte eine Linie AB, die, stets aus denselben Flüssigkeitsteilchen bestehend, sich im Raume fortbewegt, und berechne den Zuwachs, den dabei die „Strömung" (p. 951) längs AB mit der Zeit erfährt; haben die äußeren Kräfte ein Potential V, so findet man:

$$(14)\qquad \frac{d}{dt}\int_A^B (u\,dx + v\,dy + w\,dz) = \left[-\int\frac{dp}{\varrho} + V - \frac{(u^2+v^2+w^2)}{2}\right]_A^B \quad ,$$

wo die rechte Seite die Differenz der Klammerwerte für B und A bedeutet. Haben die Größen $u\,v\,w$ ein Potential φ, so erhält man hieraus in der Tat

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\int\frac{dp}{\varrho} + C - V - \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right] \quad ,$$

d. h. im wesentlichen die Grundgleichung der Potentialbewegung. Aus der THOMSONschen Gleichung lassen sich zahlreiche Folgerungen ziehen (z. B. die Konstanz der Intensität eines Wirbels, s. oben) und die Bewegungsgleichungen in mannigfaltiger Form [z. B. in der den Gleichungen (5), p. 939, entsprechenden LAGRANGEschen Form] ableiten, worauf jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann.

Von Vorteil ist häufig auch die von CLEBSCH herrührende Darstellung der Komponenten (p. 945); es ergibt sich dabei durch Zusammenfassung die Gleichung

$$(15)\qquad u\,dx + v\,dy + w\,dz = d\varphi + \chi\,d\psi \quad ,$$

und die Gleichungen $\chi = \text{const}$ und $\psi = \text{const}$ stellen zwei Flächenscharen dar, die bei der Bewegung stets von denselben Teilchen gebildet werden; ihre Schnittlinien ergeben die Wirbellinien. Entsprechend wird nun die Druckgleichung:

$$(16)\qquad \frac{\partial\varphi}{\partial t} = C - V - \int\frac{dp}{\varrho} - \frac{1}{2}(u^2+v^2+w^2) - \chi\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad .$$

Hier setzen nun neuere Forscher ein, namentlich HILL, der unter anderem zeigt, daß man eine Gleichung ausschließlich in χ erhalten kann, wenn es sich um eine ebene (zweidimensionale) Bewegung in rechtwinkligen oder Polarkoordinaten oder um eine zur z-Achse symmetrische Bewegung in Zylinderkoordinaten, in durch die z-Achse gehenden Ebenen, handelt. Die Gleichungen für χ werden aufgestellt und für den Fall eines unveränderlichen Wirbels spezialisiert, der sich in gewissen Richtungen bewegt. Man kann dann leicht die Komponenten der Geschwindigkeit durch χ und seine Differentialquotienten ausdrücken. Die Anwendung auf teils wirbelnde, teils nichtwirbelnde Flüssigkeit erfoglt derart, daß

die Grenzfläche beider Teile, die stets dieselben Wirbellinien enthält, zur Fläche $\chi = 0$ gewählt und die Geschwindigkeitskomponenten an dieser Fläche stetig gemacht werden. Die Verteilung der Wirbellinien ergibt sich bei dieser Methode freilich erst zuletzt, nachdem die nichtwirbelnde Bewegung schon bestimmt ist; auch ist eine Ausdehnung auf dreidimensionale Bewegung nicht möglich.[1]

Des weiteren ist nun der Wert der kinetischen Energie (hier E genannt) der Flüssigkeit anzugeben, und es lassen sich für ihn zahlreiche Ausdrücke aufstellen. Für eine inkompressible, unbegrenzte Flüssigkeit findet man

$$E = \frac{\varrho}{2}\int d\tau \left[U\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right) + V\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right) + W\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right)\right] \quad ,$$

oder kürzer

$$(17) \qquad E = \varrho\int d\tau (U\xi + V\eta + W\zeta) \quad ,$$

oder endlich, wenn man für UVW ihre Werte (9) einsetzt:

$$(18) \qquad E = \frac{\varrho}{2\pi}\int\int \frac{d\tau\, d\tau'}{r}(\xi\xi' + \eta\eta' + \zeta\zeta') \quad .$$

Ein anderer leicht abzuleitender Ausdruck ist

$$(19) \qquad E = 2\varrho\int [u(y\zeta - z\eta) + v(z\xi - x\zeta) + w(x\eta - y\xi)]\, d\tau \quad .$$

Für begrenzte Flüssigkeit tritt zu dem Raumintegral noch ein Integral über die Begrenzung der Flüssigkeit hinzu. Was die zeitliche Änderung von E betrifft, so ist sie für unbegrenzte, im Unendlichen ruhende Flüssigkeit offenbar gleich null, also die kinetische Energie konstant. Für begrenzte Flüssigkeit findet man, wenn dS ein Element der Begrenzung und $l\,m\,n$ die Richtungskosinus von dessen nach innen gerichteter Normale sind:

$$(20) \qquad \frac{dE}{dt} = \int [p - \varrho(C - V)](l u + m v + n w)\, dS \quad ;$$

für feste Wände ist die Normalkomponente der Geschwindigkeit, also der zweite Klammerausdruck null, also die kinetische Energie ebenfalls konstant.

Das Verhalten der kinetischen Energie hängt innig zusammen mit der Frage nach den Bedingungen der Stabilität von Wirbelbewegungen; dieser Zusammenhang ist von THOMSON eingehend untersucht worden. Ist E ein Maximum oder Minimum, so ist die Bewegung stationär und stabil; für ein Maximum-Minimum ist sie auch stationär, aber sie kann stabil oder unstabil sein. In bezug auf das Weitere, z. B. Übergang vom Maximum zum Minimum, sei auf die Abhandlungen von THOMSON und LAMB verwiesen.[2]

Schließlich ist noch auf eine Untersuchung von HARGRAVES[3], betreffend die Kontinuität des Druckes, hinzuweisen. Bei HELMHOLTZ stellen sich die Geschwindigkeiten, da die Zeit nicht explizite auftritt, als Augenblickswerte dar. HARGRAVES verfolgt nun die späteren Phasen der Bewegung, d. h. er ermittelt die Werte der Differentialquotienten der Geschwindigkeiten nach der Zeit, unter Berücksichtigung der Bedingung der Kontinuität des Druckes an der Oberfläche. Das Ergebnis läßt sich am einfachsten so aussprechen: Entsprechend einer kinematisch möglichen Wirbelverteilung innerhalb einer geschlossenen Fläche gibt es eine stetige Bewegung unbegrenzter Flüssigkeit mit stetigem Druck, die im

---

[1] A. CLEBSCH, CRELLES Journ. **54.** 1857; **56.** 1859. — J. M. HILL, Quart. Journ. of math. **17.** 1881; Trans. Cambr. phil. Soc. **14.** 1883; Proc. Roy. Soc. **36.** 276. 1884; Trans. Roy. Soc. **175.** 1884; Proc. Lond. math. Soc. **16.** 1885. — [2] W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. Edinb. **9.** 59; Phil. Mag. (5) **10.** 97. 1880; Rep. Brit. Assoc. 1880. p. 473 u. 491. — H. LAMB, Proc. Lond. math. Soc. **9.** 91. 1878. — [3] R. HARGREAVES, ibid. **27.** 281. 1896.

Innern in der vorgeschriebenen Weise wirbelnd, im äußeren aber nichtwirbelnd ist. Sodann werden die Diskontinuitäten der Differentialquotienten von Geschwindigkeit und Druck untersucht, und es zeigt sich, daß — ähnlich wie beim Massenpotential — auch beim Druck eine Unstetigkeit erst bei den zweiten Differentialquotienten auftritt.

Wirbelbewegung höherer Ordnung. Bei der HELMHOLTZschen Zerlegung der Flüssigkeitsbewegung werden nur die erstgradigen Glieder der TAYLORschen Entwickelung der Geschwindigkeitskomponenten berücksichtigt; die eigentliche Wirbelbewegung kommt dadurch rein zum Ausdruck. Es ist aber von Interesse, die Sache auch noch höher hinauf zu verfolgen, und das haben ROWLAND, BOGGIA-LEERA und CORNELIA FABRI getan.[1] Die beiden Erstgenannten haben die Glieder zweiten Grades berücksichtigt, wobei sich sechs Bewegungskomponenten ergeben, nämlich die drei HELMHOLTZschen und die sogenannte Biegung, Drillung und Deformation zweiten Grades. FABRI dehnt alsdann die Betrachtung auf eine beliebige Anzahl n von Reihengliedern aus, indem sie den Punkten Verschiebungen erteilt, die Funktionen m. Grades der Koordinaten sind, diese Verschiebung in drei Teile zerlegt und so im ganzen $3m$ Komponenten erhält. Eine davon ist eine Translation, m weitere entsprechen den von ROWLAND betrachteten und stehen, jenachdem sie von ungeraden oder geraden Gliedern herrühren, mit den HELMHOLTZschen Wirbeln oder den BOGGIA-LEERAschen Biegungen in Beziehung, m weitere sind durch den Besitz eines Potentials ausgezeichnet, die letzten $m - 1$ haben kein Potential und sind ziemlich kompliziert. Die Formeln, die hier nicht wiedergegeben werden können, erlauben schließlich eine Wirbelbewegung höherer Ordnung als Funktion derjenigen niederer Ordnung und ihrer Ableitungen zu bestimmen; auch die umgekehrte Aufgabe ist alsdann leicht zu lösen. Von den hierfür abgeleiteten Sätzen sei der eine angeführt: diejenigen HELMHOLTZschen Sätze, die durch Integration nach dem Raume abgeleitet sind, haben bei den höheren Wirbelbewegungen ihre Analoga — begreiflich, da ihnen lediglich die Beziehungen zwischen Geschwindigkeits- und Wirbelkomponenten zugrunde liegen —, nicht aber die aus den Zeitintegralen abgeleiteten, weil hier auch das Prinzip der Erhaltung der Rotationen mitspielt.

Bald darauf hat FABRI ihre Untersuchung auch auf zähe Flüssigkeiten ausgedehnt und gefunden, daß die Reibungskräfte eine merkbare Wirkung nur dann ausüben, wenn Biegung stattfindet, woraus dann folgt, daß in diesem Falle auch kein Rotations- oder Wirbelpotential existiert. Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Gültigkeit des HELMHOLTZschen Theorems in zähen Flüssigkeiten ist die Existenz eines Biegungspotentials. Ist insbesondere die Bewegung stetig, so gelten folgende Sätze: 1. der Ausdruck

$$[(\zeta v - \eta w) + 3\varepsilon\pi]\,dx + [(\xi w - \zeta u) + 3\varepsilon\chi]\,dy + [(\eta u - \xi v) + 3\varepsilon\varrho)\,dz \quad ,$$

wo $\pi\chi\varrho$ die Biegungskomponenten sind und ε der Reibungskoeffizient ist, ist das Differential einer Funktion ψ; 2. es existieren unendlich viele Flächen

$$\tfrac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2) + p + 4\varphi + V = \text{const}$$

[p der durch die Dichte dividierte Druck, V das Potential der äußeren Kräfte], auf denen sich unendlich viele Wirbellinien und Bewegungslinien ziehen lassen; 3. das Quadrat der Geschwindigkeit variiert längs einer Wirbellinie wie die Projektion einer Beschleunigung auf deren Tangente; 4. die Wirbelbewegung zweiter Ordnung ist für diejenigen geschlossenen Linien, die Wirbellinien oder Bewegungslinien sind, gleich null.

---

[1] H. ROWLAND, Amer. Journ. of math. **3**. 89. 1880. — BOGGIA-LEERA, Nuov. Cim. (3) **22**. 63. 231. 1887. — CORNELIA FABRI, ibid. (3) **31**. 135. 221. 1892; **36**. 87. 1894.

Wirbelbewegung in zähen Flüssigkeiten. Die Sätze von HELMHOLTZ gelten nur für ideale Flüssigkeiten; in Flüssigkeiten mit innerer Reibung können Wirbel entstehen und vergehen, und sie können sich räumlich von materiellem Teilchen zu Teilchen übertragen. Man kann diesen Gegensatz, wie REIFF[1] getan hat, sehr gut veranschaulichen durch den Gegensatz zwischen konstanten und veränderlichen elektrischen Strömen. In idealen Flüssigkeiten findet in diesem Sinne keine „Induktion" statt, wohl aber in reibenden Flüssigkeiten, und die Gesetze dieser Induktion bei Wirbeln sind ganz ähnlich denen bei elektrischen Strömen, und zwar sowohl für die gegenseitige wie für die Selbstinduktion. REIFF stellt die Differentialgleichungen der Bewegung auf, leitet ihre Integrale ab, berechnet die Energie· und findet auf diese Weise Analoga für die Gesetze von JOULE (Energiebetrag) und POYNTING (Energiewanderung). Von den einzelnen Gesetzen, die sich ergeben, seien folgende angeführt: 1. Es findet vollständige Reziprozität statt zwischen den Wirbellinien und der von ihnen induzierten Geschwindigkeit einerseits und den Beschleunigungen und den von ihr induzierten Wirbellinien andererseits, nur ist die Drehrichtung der letzteren eine inverse. 2. Wächst die Intensität eines Wirbels, so wird in einem anderen Punkte ein entgegengesetzter, nimmt jene ab, ein gleichgerichteter Wirbel induziert, und die Intensität des induzierten Wirbels ist umgekehrt proportional der Entfernung beider. 3. Entsprechend bei der Entfernung bezw. Annäherung eines Wirbels. 4. Beim Entstehen und Vergehen eines Wirbels treten Erscheinungen auf, die dem elektrischen Schließungs- und Öffnungsstrom entsprechen.

2. Spezielle Fälle.

a) Wirbelfäden.

Zweidimensionale Bewegung. Geradlinige parallele Wirbel. Erfolgt die Bewegung überall parallel der xy-Ebene und in allen diesen Ebenen in gleicher Weise, so ist $\xi = 0$, $\eta = 0$, alle Wirbelfäden sind der z-Achse parallel, reichen also, wenn die Flüssigkeit nicht unbegrenzt ist, von der einen bis zur anderen der beiden parallelen Grenzebenen derselben, ihre Länge ist also zeitlich konstant, und folglich ist dies auch mit ζ der Fall. Ist dieses ζ als Funktion von x und y gegeben, so findet man u und v aus den Gleichungen

$$(21) \qquad u = \frac{\partial W}{\partial y} \quad , \quad v = -\frac{\partial W}{\partial x} \quad , \quad W = -\frac{1}{\pi}\int \zeta \log r \, df \quad ,$$

wo in dem aus (9) durch Integration nach z erhaltenen Ausdruck für W (logarithmisches Potential) df ein Element der xy-Ebene ist, ζ auf dieses sich bezieht und r seine Entfernung von dem Punkte xy bedeutet, für welchen u und v gelten sollen. Hiernach ruft ein Wirbelfaden von der Intensität $m = \zeta \, df$ in dem Punkte xy die Geschwindigkeit $m/\pi r$ hervor. Setzt man ferner

$$(22) \qquad x_0 \sum m = \sum m x \quad , \quad y_0 \sum m = \sum m y \quad ,$$

so kann man den Punkt $x_0 y_0$ den Schwerpunkt der Wirbelfäden nennen, da er der Schwerpunkt von Massen ist, die mit der Dichte ζ über die xy-Ebene ausgebreitet sind, und man findet dann unmittelbar, daß dieser Schwerpunkt während der Bewegung der Wirbelfäden in Ruhe bleibt; dasselbe gilt dann auch von der Achse der Wirbelfäden, wenn man darunter die durch den Schwerpunkt parallel der z-Achse gelegte Linie versteht. Es sei bemerkt, daß, im Gegensatz zu materiellen Massen, die Größen m, je nach dem Sinne der Wirbelbewegung ζ, positiv oder negativ sein können.

[1] R. REIFF, Mitt. math.-nat. Vereins in Württemberg 1892.

Einfachere Fälle zweidimensionaler Wirbelbewegung kann man direkt behandeln, bei verwickelteren benutzt man, wie bei dem Problem der Strahlen, mit Vorteil die Methode der komplexen Funktionen und der konformen Abbildung; besonders dann, wenn die Flüssigkeit teils feste, teils freie Grenzen besitzt. Eine derartige Behandlung des Problems hat, auf der von HELMHOLTZ und KIRCHHOFF geschaffenen Grundlage, zunächst LOVE gegeben, für den Fall, daß die Flüssigkeit lediglich aus der Unendlichkeit in die Unendlichkeit strömt, im Endlichen also keine Singularitäten vorhanden sind. HOPKINSON hat alsdann die Theorie auf Fälle ausgedehnt, wo sich in der Flüssigkeit Quellen, Senken und Wirbel befinden; die bekannte Abbildungsmethode von SCHWARZ läßt sich hier nicht anwenden, man muß die betreffenden Funktionen direkt aus den Bedingungen ableiten.[1]

Die Drehungsgeschwindigkeit ζ ist mit der Stromfunktion ψ (p. 952) durch die Gleichung:

$$-2\zeta = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}$$

verknüpft; für stationäre Bewegung ist sie konstant.

Spezielle Fälle: 1. Ein einziger Wirbelfaden. Nach dem oben angeführten Schwerpunktssatze ist der Wirbelfaden, als Ganzes betrachtet, in Ruhe, und seine Teile führen nur relative Bewegungen aus, auch wird sich der Querschnitt im allgemeinen fortwährend ändern. Ein Flüssigkeitsteilchen, dessen Abstand von der Achse des Wirbels endlich und zwar gleich r ist, beschreibt um diese einen Kreis mit der konstanten Geschwindigkeit $m/\pi r$; diese Geschwindigkeit ist also in der Nähe des Wirbels überaus groß und nimmt, wenn r wächst, in umgekehrtem Verhältnis ab. Das durch den Wirbel in der umgebenden Flüssigkeit hervorgerufene Geschwindigkeitspotential ist, wie man leicht findet,

$$\varphi = \frac{m}{\pi} \operatorname{arc\,tang} \frac{y}{x} \quad , \tag{23}$$

also zyklisch vieldeutig, wie dies dem Umstand entspricht, daß der Raum außerhalb des Wirbelfadens, also das Gebiet von φ, zweifach zusammenhängend ist. Die zyklische Konstante ist auch hier $2m$, ebensogroß ist also auch die Zirkulation in irgend einem den Wirbel einfach umschließenden Ringe.

Hier ist auch der Ort, um die Theorie von RAUSENBERGER[2] zu erwähnen. Sie beansprucht zwar allgemeine Bedeutung, ist aber speziell für den vorliegenden Fall des „elementaren Wirbels" ausgeführt worden. In dieser Auffassung wird die Einführung von isolierten Wirbelfäden in einer im übrigen nicht rotierenden Flüssigkeit verworfen, die Wirbelbewegung vielmehr als überhaupt rotationslos hingestellt und die Wirbellinien lediglich als Unstetigkeitsstellen charakterisiert; man kann daher auch dann, wenn Wirbel existieren, das Geschwindigkeitspotential beibehalten. Bei der elementaren Wirbelbewegung ist es z. B. $\varphi = \omega \operatorname{arc\,tang} y/x$, die freie Oberfläche erhält die Gleichung $z = -\omega^2/2gr^2$, stellt also um die Wirbellinie einen trichterförmigen Hohlraum, einen „Wirbelschlauch" dar. Bei fortschreitenden Wirbeln ist in der Formel für φ statt x zu schreiben: $x - ct$, und es zeigt sich, daß zur Rechten oder Linken des Wirbels ein Maximum entsteht, je nachdem die Drehung gegen oder mit dem Uhrzeiger erfolgt, und zwar in dem Abstand, wo die Wirbelgeschwindigkeit gleich der fortschreitenden ist. Die allgemeine Lösung enthält außer dem arctang-Glied noch rationale und ein logarithmisches, letzteres stellt die etwaige gleichzeitige Quellenbewegung dar; schließlich erhält man Bewegung in logarithmischen Spiralen. —

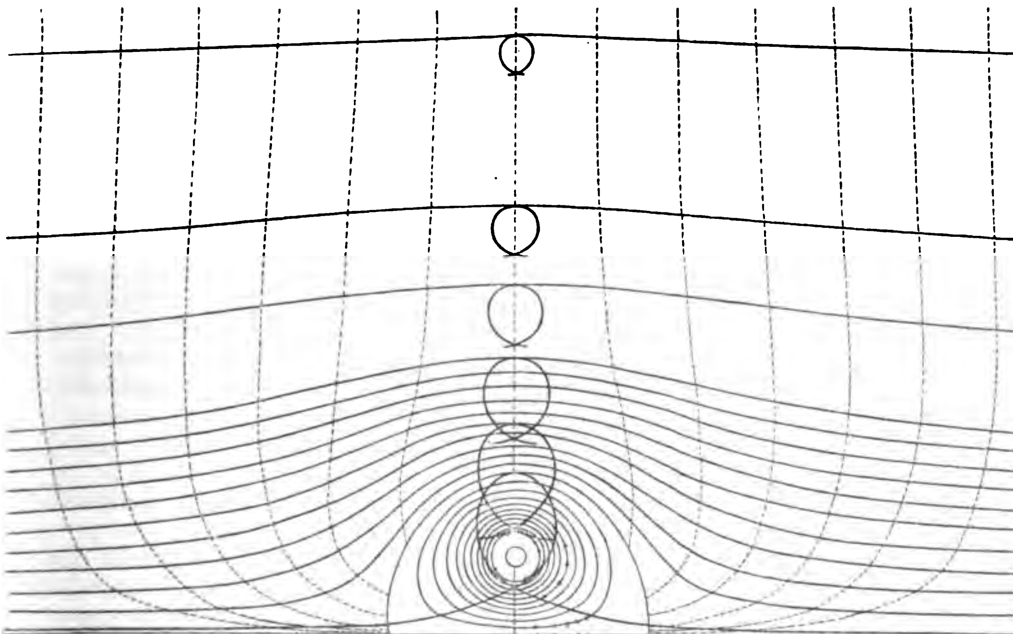
[1] A. E. H. LOVE, Math. Ann. **30**. 1887. — B. HOPKINSON, Proc. Lond. math. Soc. **29**. 142. 1898. — [2] O. RAUSENBERGER, Progr. Adlerflychtschule. Frankfurt a. M. 1895; Verh. Nat.-Forsch.-Ges. Frankf. 1897.

Es ist schwer, zu dieser Theorie Stellung zu nehmen; daß sie eine andere Erscheinung beschreibt, wie die von HELMHOLTZ, ist einleuchtend, da eben hier ein Geschwindigkeitspotential existiert, dort nicht, der Geschwindigkeitsvektor also eine andere Funktion des Ortes ist; es würde sich nur darum handeln können, zu entscheiden, welche beobachtbare Erscheinungen in den einen oder anderen Typus gehören.

2. Zwei parallele Wirbelfäden. A und B seien die Schwerpunkte, m_1 und m_2 die Intensitäten der Wirbel, S ihr gemeinsamer Schwerpunkt. Die Bewegung des Schwerpunkts A rührt lediglich von der Einwirkung des anderen Fadens her und ist daher senkrecht zur Linie AB gerichtet, und Analoges gilt für die Bewegung von B. Daraus folgt, daß A und B, ohne ihren gegenseitigen Abstand zu ändern, um den festen Punkt S rotieren; es rotieren also die beiden Wirbelfäden um die durch S gehende Achse, und die Drehgeschwindigkeit ist

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} \Omega &= \frac{m_1 + m_2}{\pi(AB)^2} = \frac{1}{\pi}\,\frac{m_1^2}{m_1 + m_2}\,\frac{1}{(SB)^2} = \frac{1}{\pi}\,\frac{m_2^2}{m_1 + m_2}\,\frac{1}{(SA)^2} \\ &= \frac{1}{\pi}\,\frac{m_1 m_2}{m_1 (SA)^2 + m_2 (SB)^2} \quad . \end{aligned}\right.$$

Haben m_1 und m_2 gleiches Vorzeichen, wirbeln also beide Fäden in demselben Sinne, so liegt S zwischen A und B, haben sie entgegengesetzte Vor-

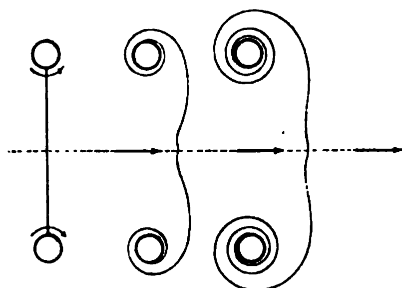


Figur 369.

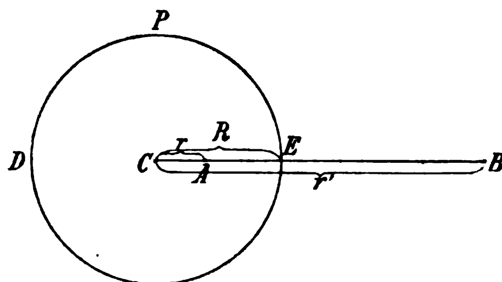
zeichen, so liegt die Achse jenseits des stärker wirbelnden Fadens. Ist in letzterem Falle speziell $m_2 = -m_1$, so liegt S im Unendlichen[1], nach dem ersten der obigen Ausdrücke ist $\Omega = 0$, und die beiden Fäden schreiten geradlinig und senkrecht zu ihrer Ebene mit der Geschwindigkeit $m_1/(\pi \cdot AB)$ fort. Die zwischen beiden Fäden liegenden Teilchen bewegen sich in gleicher, die außerhalb ge-

[1] Man erkennt die Analogie dieser drei Fälle mit dem zweiarmigen Hebel, dem einarmigen Hebel und dem Kräftepaar.

legenen in entgegengesetzter Richtung fort; die in der Mittelebene zwischen beiden gelegenen Teilchen bleiben stets in dieser Ebene und schreiten viermal so rasch fort, wie die Wirbelfäden selbst. Die Stromkurven sind Kreise, die das System der die Wirbelfäden kreuzenden Kreise senkrecht schneiden. Der Wirbelkörper läßt sich leicht durch die Gleichung seiner zylindrischen Oberfläche bestimmen; in der Richtung des Abstands der Fäden ist er etwa 2,2 mal so breit wie dieser Abstand.[1] Die Figur 369 veranschaulicht die Wirbelbahnen und die Ausweichsbahnen der umgebenden Flüssigkeit (man erkennt die Ähnlichkeit mit Figur 367 auf p. 1025); eine charakteristische Einzelheit, nämlich die Veränderungen eines Querfadens, zeigt Figur 370. In Anbetracht des ersteren der obigen Resultate kann man die Mittelebene auch durch eine feste Wand ersetzen und sich die andere Hälfte der Flüssigkeit wegdenken; man erhält dann die Erscheinung des Fortschreitens eines Wirbels längs einer festen Wand, und die Geschwindigkeit dieser Bewegung ist $m/2\pi d$, wo d der Abstand des Wirbels von der Wand ist.



Figur 370.



Figur 371.

3. Wirbelfaden in einem zylindrischen Gefäß oder um einen festen Zylinder herum. Die Bewegung eines solchen ergibt sich unmittelbar aus dem eben betrachteten Falle mit Hilfe der Bildermethode. Ist nämlich (Figur 371) DPE das zylindrische Gefäß, A der Wirbelfaden und B der Bildpunkt von A, so daß $CA \cdot CB = (CE)^2$ oder kurz $rr' = R^2$ ist, so wird der Kreis DPE Stromlinie der entgegengesetzt und gleich stark wirbelnd gedachten Fäden A und B. Hieraus folgt, daß, wenn man sich jetzt B wieder wegdenkt, A um die Achse des zylindrischen Gefäßes mit der gleichförmigen Geschwindigkeit

$$\Omega = \frac{mr}{\pi(R^2 - r^2)} ,$$

rotiert. Ganz analog würde es sich verhalten, wenn die Flüssigkeit außerhalb des festen Zylinders und der Wirbel in B sich befände.

4. Wirbelbewegung in prismatischen Gefäßen. Für den Fall, daß bei der Abbildung durch komplexe Funktionen der Ebene als Abbild ein Dreieck entspricht, hat SCHWARZ gezeigt, daß die Abbildungsfunktion im allgemeinen eine transzendente ist, und zwar innerhalb des Dreiecks eindeutigen Charakters. Nur in bestimmten Fällen ergibt sich eine algebraische Funktion einer elliptischen Funktion eindeutigen Charakters. Diese Fälle nun hat LOVE[2] in bezug auf Wirbelbewegung behandelt. Es sind das die Fälle der Bewegung eines Wirbelfadens (durch Summation auch die mehrerer) in einem zylindrischen Gefäß von dreieckigem Querschnitt, und zwar 1. gleichseitig, 2. rechtwinklig, ein zweiter Winkel 60°, 3. gleichschenklig mit einem Winkel von 120°, 4. gleichschenklig-rechtwinklig.

[1] E. RIECKE, Gött. Nachr. 1888. p. 353, sowie WIED. Ann. 36. 326. 1889. —
[2] E. A. H. LOVE, Amer. Journ. of Math. 1889.

Für ein rechteckiges Prisma ist das Problem von GREENHILL und ANDRADE nach der Bildermethode behandelt worden. Der Wirbel beschreibt eine geschlossene Bahn, die Umdrehungszeit läßt sich durch ein hyperelliptisches Integral angeben; insbesondere werden die Fälle eines nahe zentrischen und eines sehr exzentrischen Fadens untersucht; für die Bewegung der den Wirbelfaden umgebenden Flüssigkeit stellen sich vier Orte größter und vier Orte kleinster Geschwindigkeit heraus, die sich nach Lage und Druckverhältnissen bestimmen lassen.[1]

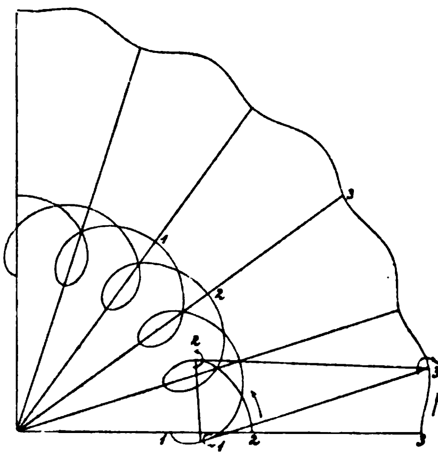
5. Drei parallele Wirbelfäden.[2] Auch dieses Problem läßt sich im Prinzip allgemein lösen, d. h. auf die Auflösung von Gleichungen und die Ausführung von Quadraturen zurückführen. Sind nämlich s_1, s_2, s_3 die Abstände der drei Fäden voneinander und ist $P = -(1/\pi)\sum m_1 m_2 \log s$, so sind die Bewegungsgleichungen in Polarkoordinaten $\varrho\,\vartheta$

$$(25)\qquad m\varrho\frac{d\varrho}{dt} = \frac{\partial P}{\partial\vartheta}\,,\qquad m\varrho\frac{d\vartheta}{dt} = -\frac{\partial P}{\partial\varrho}$$

mit den Indizes 1, 2, 3 und die vier allgemeinen Integrale lauten:

$$(26)\quad \sum m\varrho\cos\vartheta = 0\,,\quad \sum m\varrho\sin\vartheta = 0\,,\quad \sum m\varrho^2 = C_1\,,\quad \sum\frac{\log s}{m} = C_2\;.$$

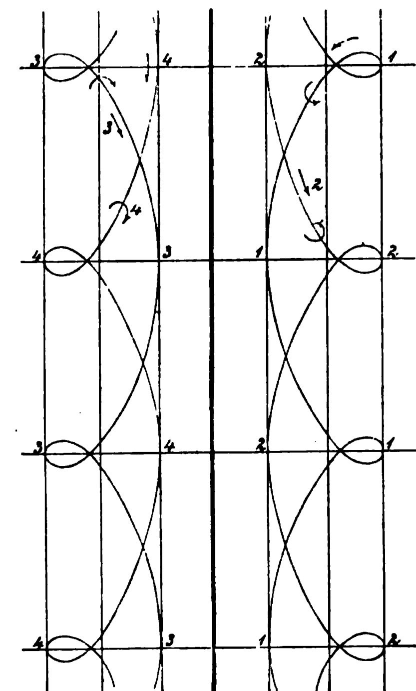
Durch geeignete Kombination dieser Gleichungen kann man nun zwar alle die Erscheinung bestimmenden Größen, nämlich $s_1, s_2, s_3, \varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$, $\cos(\vartheta_2 - \vartheta_3)$, $\cos(\vartheta_3 - \vartheta_1)$ als Funktionen der Zeit ausdrücken; praktisch begegnet man aber dabei, wie man sieht, der Schwierigkeit, mit transzendenten Gleichungen operieren zu müssen, und diese Schwierigkeit fällt nur fort, wenn die Verhältnisse der Intensitäten der drei Wirbel rationale Zahlen sind. Hier seien nur einige besonders einfache Ergebnisse erwähnt. Für $m_1 = m_2 = -m_3$ gibt es einen Spezialfall, in dem das Wirbeldreieck stets gleichseitig ist und gleichförmig um seinen Schwerpunkt rotiert. Hiervon abgesehen, wird schon für diese einfachen Verhältnisse die Erscheinung sehr kompliziert, und je nach dem Werte von C_1 ganz verschieden; am einfachsten wird sie für $C_1 = 0$, wo die Fäden gewisse gerade Linien beschreiben, und für zwei andere Werte von C_1, wo die Fäden Spiralen beschreiben; in allen übrigen Fällen beschreiben sie kompliziertere Wellen- bezw. Schleifenlinien, von denen die Figur 372 ein Bild gibt (die Zahlen deuten die Fadennummern, die geraden Pfeile die Richtung der fortschreitenden, die krummen die Richtung der Wirbelbewegung an). Ebenso hat GRÖBLI die Fälle $m_1 = m_2 = m_3$ und $m_1 = m_2 = -2m_3$ behandelt, ferner Fälle, in denen, ohne Annahmen über die m, das Dreieck seine Größe oder seine Gestalt oder beides beibehält.



Figur 372.

[1] A. G. GREENHILL, Encycl. Brit., Art. Hydromechanics. Edinb. 1881. — ANDRADE, C. R. 112. 418. 1891. — [2] W. GRÖBLI, Spez. Probleme über die Bewegung gerader paralleler Wirbelfäden. Gött. Inaug.-Diss. Zürich 1877. — Man vergleiche hierzu auch die Inaug.-Diss. von N. QUINT (Amst. 1888), wo weitere Beziehungen abgeleitet werden.

6. Vier und mehr parallele Wirbelfäden. GRÖBLI[1] hat die Bewegung von vier Wirbelfäden unter Voraussetzung einer Symmetrieebene untersucht; einen Spezialfall zeigt Figur 373. Die Symmetrieebene kann in jedem dieser Fälle zur festen Wand genommen werden, und man erhält so die Bewegung zweier Wirbel in der Nähe einer festen Wand. Ist auch die auf der ersten senkrechte Ebene Symmetrieebene, so kann man beide festmachen und, indem man nur einen Quadranten in Betracht zieht, die Bewegung eines Wirbelfadens in der Nähe einer Wandecke verfolgen.



Figur 373.

Für mehr als vier Fäden ist die Bewegung nach J. J. THOMSON[2] nur noch für fünf und sechs stabil; die Wirbel können die Ecken eines regulären Polygons bilden und sich gleichförmig auf dem umschriebenen Kreise bewegen.

7. Elliptischer Wirbelzylinder. Schließen sich die Wirbelfäden stetig aneinander an, bilden sie auf diese Weise einen Zylinder von endlichem und speziell elliptischem Querschnitt mit den Halbachsen a und b, und ist ζ für den ganzen Querschnitt konstant, so bleibt, wie KIRCHHOFF[3] gezeigt hat, der Zylinder elliptisch, aber er dreht sich mit der gleichförmigen Geschwindigkeit

$$\lambda = 2\zeta \frac{a\,b}{(a+b)^2} \tag{27}$$

um seine Achse, und außerdem beschreiben die einzelnen Flüssigkeitsteilchen noch Kreise, deren Radien und Mittelpunkte für jedes Teilchen andere sind, um die sie aber einen Umlauf in der für alle gleichen Zeit π/λ vollenden. Für einen Wirbelstreifen, wie man ihn für $b = 0$ erhält, fällt die Rotation weg, für einen Kreiszylinder ($a = b$) erhält man die gemeinschaftliche Rotation aller Teilchen mit der Winkelgeschwindigkeit ζ.

Es fragt sich nun, unter welchen Umständen äußerer Bewegung eine Bewegung mit einem derartigen elliptischen Wirbelzylinder möglich und stationär ist; diese Frage hat HILL, unter Anwendung seiner oben erwähnten Methode, untersucht und gezeigt, daß ein entsprechender Fall der ist, wo die Flüssigkeit nach außen durch eine mit der Begrenzung des Wirbels konfokale elliptisch-zylindrische Fläche begrenzt ist. — Die Stabilität der Bewegung, sowohl bei unbegrenzter als bei der nach HILL begrenzten Flüssigkeit hat LOVE geprüft und allgemein festgestellt, daß mit den kinematischen auch die dynamischen Bedingungen derselben identisch erfüllt werden; im speziellen muß bei dem KIRCHHOFFschen Zylinder die Bedingung erfüllt sein, daß die große Achse weniger als dreimal so groß sei wie die kleine; ähnliches ergibt sich in dem Falle von HILL. — LOVE hat auch eine Erweiterung des Problems gegeben für den Fall, daß an der Zylinderoberfläche Gleitung stattfindet, und daß der wirbelnde und der nichtwirbelnde Teil der Flüssigkeit verschiedene Dichten haben. — TSCHA-

[1] W. GRÖBLI, a. a. O. — [2] J. J. THOMSON, A Treat. on the motion of vortex rings. London 1883. — [3] G. KIRCHHOFF, Mechanik, p. 261.

PLIGIN betrachtet einen Wirbelzylinder in einer auch sonst von Wirbelfäden erfüllten Flüssigkeit, erhält einfaches Strömen sowie den KIRCHHOFFschen Wirbel als Spezialfälle und als allgemeinen Fall den von Strudeln in Flußläufen, deren große Saugwirkung sich einfach erklärt.[1]

8. Wirbel und Quellen. Fälle, in denen die Wirbelbewegung mit der Quellenbewegung verknüpft ist, hat u. A. HOPKINSON behandelt. So den Fall einer freien Stromlinie und einer geraden Wand, die einzige Singularität ist ein Wirbel; eine freie Stromlinie in der Grenze nebst einem Wirbel und einem Quellpaar im Innern, in einiger Entfernung von letzterem liegt, wie die Rechnung lehrt, ein Ruhepunkt, und es bildet sich mit abnehmender Stärke der Zirkulation an einer Stelle der Grenze ein Grübchen aus, das immer tiefer wird u. s. w.; alle diese Fälle werden durch Figuren veranschaulicht.[2]

b) Wirbelringe.

Allgemeines. Es seien beliebig viele kreisförmige Wirbellinien bezw. Wirbelfäden vorhanden, deren gemeinsame Achse die z-Achse sei. Jedes Flüssigkeitsteilchen bewegt sich alsdann in einer durch die z-Achse gehenden Ebene, und sein Ort ist bestimmt durch die beiden Koordinaten $\varrho = \sqrt{x^2 + y^2}$ und z, während die dritte Koordinate, der Meridianwinkel ϑ, eine für es charakteristische Konstante ist. Auch die gegebenen Wirbelkomponenten kann man in Polarkoordinaten

$$\xi = -\sigma \sin\vartheta \quad , \qquad \eta = \sigma\cos\vartheta \quad , \qquad \zeta = 0$$

ausdrücken, während man die zu ermittelnden Geschwindigkeitskomponenten u, v, w zweckmäßig durch Zylinderkoordinaten

$$u = s\cos\vartheta \quad , \qquad v = s\sin\vartheta \quad , \qquad w = w$$

ersetzen wird, so daß $s = d\varrho/dt$ und $w = dz/dt$ wird. Die Rechnung zeigt, daß $W = 0$ wird, und man erhält das Resultat

$$(28) \qquad s\varrho = -\frac{\partial(S\varrho)}{\partial z} \quad , \qquad w\varrho = \frac{\partial(S\varrho)}{\partial\varrho} \quad ,$$

wo

$$(29) \quad S = \frac{1}{2\pi}\int\!\!\int \sigma'\varrho'\,d\varrho'\,dz'\,R \quad , \qquad R = \frac{2}{\sqrt{\varrho\varrho'}}\left[\left(\frac{2}{k} - k\right)E_1 - \frac{2}{k}E_2\right]$$

ist und E_1 und E_2 die beiden elliptischen Integrale erster und zweiter Gattung mit dem Modul

$$(30) \qquad k = \sqrt{\frac{4\varrho\varrho'}{(z'-z)^2 + (\varrho' + \varrho)^2}}$$

bedeuten; die gestrichenen Zeichen beziehen sich auf einen Punkt des Integrationsraumes, die ungestrichenen auf den Punkt, für den s und w gefunden werden sollen. Die kinetische Energie findet sich, wenn df und df' die Querschnitte der Wirbelfäden sind:

$$(31) \qquad E = 2\pi\int S\varrho\sigma\,df = \int\!\!\int R\varrho\varrho'\sigma\sigma'\,df\,df' \quad ;$$

sie ist der Zeit nach konstant. Endlich seien noch die beiden wichtigen Gleichungen angegeben:

---

[1] J. M. HILL, Proc. Roy. Soc. **36.** 276; Trans. Roy. Soc. **175.** 1884. — A. E. H. LOVE, Proc. Lond. math. Soc. **25.** 18. 1894; Quart. Journ. of math. 1894. p. 89. — S. A. TSCHAPLIGIN, Naturf.-Ges. Moskau **10.** 1899. — [2] B. HOPKINSON, Proc. Lond. math. Soc. **29.** 142. 1898.

(32) $$\int \varrho^2 \sigma \, df = \text{const} \quad , \quad \int \left(\varrho \frac{dz}{dt} - z \frac{d\varrho}{dt} \right) \varrho \sigma \, df = \frac{E}{4\pi} = \text{const} \quad .$$

Spezielle Fälle: 1. Ein einziger Wirbelring. Er habe einen unendlich kleinen Querschnitt, und zwar sei die Lineardimension unendlich klein erster Ordnung; ist dann die Intensität $m = \int \sigma \, df$ des Wirbelringes endlich, so muß σ unendlich groß von der zweiten Ordnung sein. In diesem Falle wird näherungsweise

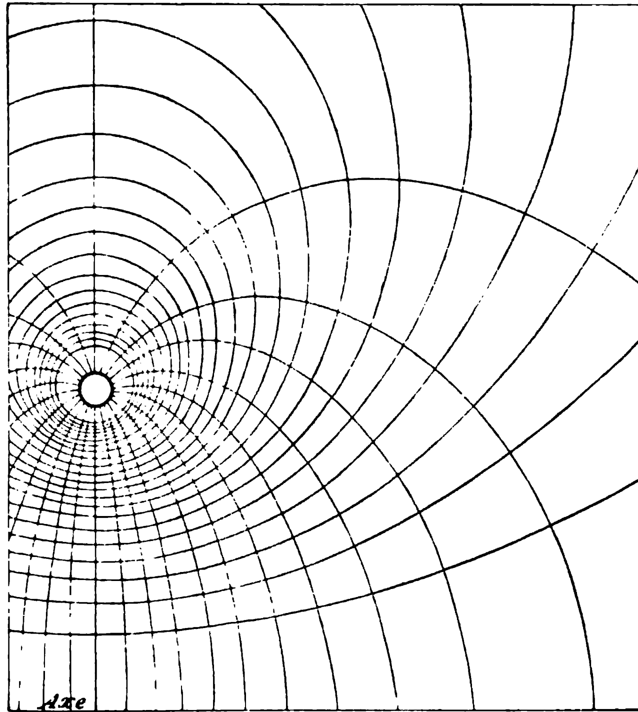
(33) $$k = 1 \quad , \quad E_1 = \log \frac{8\varrho}{\sqrt{\delta}} \quad , \quad E_2 = \frac{\pi}{2} \quad ,$$

wo bei der Nähe aller Punkte $\varrho = \varrho'$ und der Abstand δ gesetzt wurde. Es wird daher S, und folglich auch E im Innern des Wirbels logarithmisch unendlich groß, dagegen werden s und w unendlich von der ersten Ordnung. Da es im wesentlichen auf die Bewegung des Ringes als ganzen ankommt, führe man die Größen s_0 und w_0 mittels der Gleichungen

(34) $$s_0^2 \int \sigma \, df = \int s^2 \sigma \, df \quad , \quad w_0 \int \varrho^2 \sigma \, df = \int w \varrho^2 \sigma \, df$$

ein; man findet dann, wenn man endliche Größen gegen logarithmisch unendliche vernachlässigt:

(35) $$s_0 = 0 \quad , \quad m \varrho_0^2 w_0 = \frac{E}{4\pi} = \text{const} \quad .$$



Figur 374.

Der Wirbelring behält also seinen Radius bei, schreitet aber gleichförmig in der Richtung der z-Achse fort, und zwar in demselben Sinne, in dem die Flüssigkeit in der durch ihn begrenzten Kreisfläche strömt, und mit einer Ge-

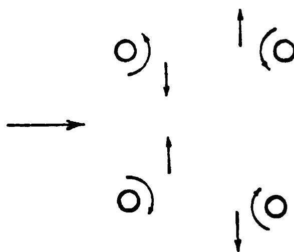
schwindigkeit, die klein ist gegen die der Teilchen in seiner Nachbarschaft, aber groß gegen die der Teilchen im Mittelpunkt. In THOMSONS Abhandlung (s. u.) sowie in MAXWELLS „Electricity and Magnetism" findet man die Niveau- und Stromlinien abgebildet, einen Ausschnitt gibt Figur 374; es ist interessant, dabei auf den Fall zweier gerader, paralleler, gleich stark und entgegengesetzt wirbelnder Fäden (p. 1059) zu verweisen, da beide Fälle ganz analog sind, wie schon die bloße Vorstellung eines Querschnitts dort bezw. eines Zentralschnitts hier lehrt.

Ist der Wirbelring immer noch dünn, aber nicht mehr unendlich dünn, so muß man neben dem Ringradius a den Querschnittsradius c einführen und beachten, daß jener groß gegen diesen ist. Als Fortschreitungsgeschwindigkeit ergibt sich hier

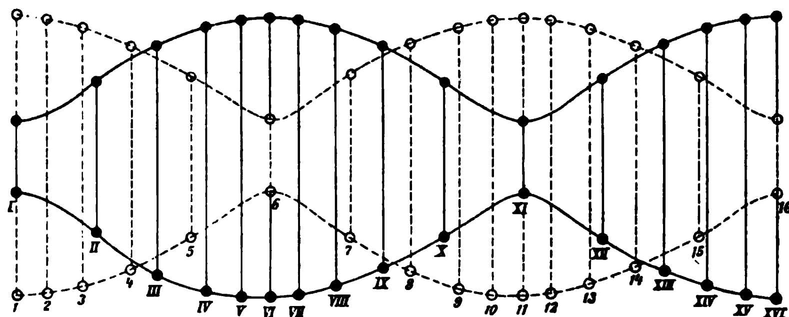
$$w_0 = \frac{m}{2\pi a}\left(\log\frac{8a}{c} - \varepsilon\right) \quad , \tag{36}$$

wo die Größe ε von W. THOMSON zu $^1/_4$, von anderen Autoren zu 1 berechnet wird, während QUINT dieses Glied ganz fortläßt — Differenzen, die bei der Kleinheit des Gliedes nicht viel ausmachen. Auch der Ausdruck für die Stromfunktion wird von verschiedenen Autoren etwas verschieden angegeben. Die Flüssigkeitsteilchen, deren Bahnen geschlossene, durch die Ringöffnung hindurchgehende Kurven sind, bilden eine kompakte Masse, die mit dem Ringe fortschreitet; und zwar ist dieser Körper im allgemeinen massiv und hat nur dann eine axiale Durchbohrung, wenn c so klein ist, daß $\log(8\,a/c) > 2\pi$ ist.[1]

2. Zwei parallele Wirbelringe. Die Bewegung eines jeden von ihnen kann als aus zwei Teilen zusammengesetzt betrachtet werden, deren einer von ihm selbst, deren anderer von dem anderen Ringe herrührt; letzterer Teil wird nur beträchtlich werden, wenn die Ringe sich nahe kommen. Die Wirkung, die jeder Ring auf sich selbst ausübt, besteht, wie gezeigt, in einer Fortschreitung (w); die Wirkung des anderen besteht dagegen in einer Veränderung des Radius (s), wie schon die Anschauung (Figur 375) vermuten läßt. Wirbeln beide in gleichem Sinne, so schreiten sie auch in gleichem Sinne fort; sind sie sich genügend nahe, so wird, wie man einsieht, der vordere sich erweitern und infolgedessen langsamer fortschreiten, der hintere sich verengern und schneller fortschreiten; schließlich wird letzterer durchersteren hindurchschlüpfen, worauf die Ringe das Spiel mit vertauschten Rollen wiederholen werden. In Figur 376



Figur 375.



Figur 376.

---

[1] W. THOMSON, Phil. Mag. (4) **33.** 511. 1867. — C. CHREE, Proc. Edinb. math. Soc. **6.** 1887. — W. M. HICKS, Trans. Roy. Soc. **176.** 1885. — N. QUINT, a. a. O. Ferner Arbeiten von COATES, LEWIS, J. J. THOMSON u. A., vgl. die zitierten Quellen.

ist der Vorgang veranschaulicht, und zwar sowohl was die wechselnden Geschwindigkeiten als auch was die wechselnden Durchmesser betrifft; der eine Ring ist durch volle Kreise, römische Ziffern und ausgezogene Linien, der andere durch leere Kreise, arabische Ziffern und gestrichelte Linien charakterisiert; gleiche Ziffern beziehen sich auf gleiche Momente.

Wirbeln dagegen die beiden Ringe entgegengesetzt, so werden sie aufeinander zuschreiten und dabei sich gegenseitig erweitern; haben sie speziell gleiche Radien und gleiche Geschwindigkeiten, so werden sie sich der Mittelebene immer langsamer nähern und dabei sich unbegrenzt erweitern. Dasselbe wird also auch der Fall sein, wenn ein einzelner Wirbelring gegen eine feste Wand läuft.[1]

Schwingungen von Wirbelringen, vollen wie hohlen, sind mit Rücksicht auf die am Schlusse dieses Artikels erwähnten Theorien (vgl. auch oben p. 63) vielfach untersucht worden, so von W. und J. J. Thomson, Hicks, Pocklington, Basset, Carslaw u. A. Es können folgende Haupttypen von Schwingungen unterschieden werden: Querschwingungen, Pulsationen (Ausdehnung und Zusammenziehung der Querschnitte, alle a tempo) Riffelschwingungen, periodische Querschnittsänderungen längs des Ringes (Perlschwingungen), Pulsationen von längs der Ringperipherie fortschreitendem Charakter (im Gegensatz zu dem stehenden Charakter oben), Torsionsschwingungen u. s. w.. Bei allen diesen Typen besteht eine Beziehung zwischen Schwingungsdauer und Fortschreitungsgeschwindigkeit, nur bei den Riffelschwingungen ist die Periode von der Fortbewegung unabhängig. In bezug auf die Formeln u. s. w. muß auf die Literatur sowie auf die Darstellung von Love verwiesen werden.[2]

Wirbelatomtheorie. Die Wirbelringe einer idealen Flüssigkeit zeichnen sich nach den gemachten Auseinandersetzungen durch die Vereinigung zweier einander ergänzender Eigenschaften aus: sie sind einerseits weder dem Entstehen noch dem Vergehen unterworfen, und sie weisen andererseits überaus zahlreiche Formen auf, mit anderen Worten: sie sind von unveränderlicher Quantität und dabei von der denkbar mannifgaltigsten Qualität. Dieselben beiden Eigenschaften hat nun aber auch die Materie, und dieser Gedanke hat Sir W. Thomson zur Aufstellung der inzwischen von ihm und Anderen weiter ausgebildeten Theorie der Wirbelatome geführt, von der schon auf p. 63 die Rede war. Hiernach ist die Materie in ihrer Mannigfaltigkeit nicht eigentlich etwas Materielles, sondern sie ist mit ihren sämtlichen Eigenschaften das Resultat der Wirbelbewegung eines anderen Substrats. Dieses Substrat ist nicht das, was wir im gewöhnlichen Sinne Materie nennen, es ist vielmehr eine ideale Flüssigkeit und zwar eine aus Wirbelelementen der verschiedensten Form und Bewegungsarten zusammengesetzte, und erst durch diesen Bewegungszustand erhält sie die Eigenschaften und die Mannigfaltigkeiten, die wir an der Materie wahrnehmen; eine der ersteren ist die Masse, oder allgemeiner die Gravitation, und die Erklärung, die dieselbe hier findet, trifft am meisten mit der Korpuskulartheorie von Lesage (vgl. p. 494 u. f.) zusammen. Die Wirbelelemente jener idealen Flüssigkeit heißen Wirbelatome, und zwar mit mehr Recht als die Atome der Chemie, da die Unzerschneidbarkeit der letzteren nur statuiert, die der ersteren aber verständlich gemacht wird (s. oben). Auf die spekulativen Betrachtungen im einzelnen einzugehen, ist hier nicht der Ort, und es sei daher auf die Literatur, namentlich auf die Bücher und Abhandlungen von J. J. Thomson und Hicks verwiesen. Nur so viel sei bemerkt, daß dabei auch das periodische System der Elemente zu näherem Verständnis gebracht wird, insofern mit wachsendem Wirbelparameter die übrigen Charakteristika des Wirbelsystems periodische Gesetzmäßigkeiten aufweisen; dabei spielt

[1] H. v. Helmholtz, a. a. O. (Schluß). — [2] W. Thomson, Phil. Mag. (5) **10**. 155. 1880 (zylindrischer Wirbel). — J. J. Thomson, a. a. O. — W. M. Hicks, Trans. Roy. Soc. **175**. 1884; **176**. 1885. — H. C. Pocklington, Trans. Roy. Soc. **186**. A. 1895. — H. S. Carslaw, Proc. Lond. math. Soc. **28**. 97. 1897.

die metallische und nichtmetallische Natur, die Schmelzbarkeit, das Atomvolumen u. s. w. eine Rolle. Ein allgemeines Urteil über die Tragweite der Wirbelhypothese abzugeben, wäre jedenfalls verfrüht; es muß jedem überlassen werden, aus dem Studium der betreffenden Literatur seinen Standpunkt zu gewinnen. Nur auf zwei Vorzüge der Theorie sei hingewiesen: erstens gestattet sie die Anwendung der Mathematik stetiger Größen auf Körper, die aus Atomen (nämlich Wirbelatomen) bestehen, und zweitens schafft sie die Voraussetzung für die Betrachtung idealer, d. h. reibungsfreier Flüssigkeiten, während auf der Grundlage der kinetischen Atomistik, in Anbetracht der zum Teil schiefen Stöße der Atome bezw. Molekeln solche nicht möglich sind.[1]

c) Andere Gebilde.

Außer geraden Fäden und Ringen sind noch verschiedene andere Wirbelgebilde theoretisch behandelt worden; es muß aber genügen, hier nur einiges davon ganz kurz zu erwähnen. Allgemein sei bemerkt, daß die Bedingung für die stationäre Existenz einer dreidimensionalen Wirbelbewegung nach LAMB die ist, daß sich in der Flüssigkeit eine Schar von Flächen, jede überdeckt mit einem Netzwerk von Strom- und Wirbellinien, derart ziehen lasse, daß das Produkt $G\omega \sin(G, \omega)\, dn$ für jede Fläche konstant sei, worin dn der senkrechte Abstand zweier Nachbarflächen und $G = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ ist; alsdann ist auch die Größe

$$V + \int \frac{dp}{\varrho} + \frac{1}{2} G^2 \tag{37}$$

für jede der Flächen konstant.

In der Anwendung auf besondere Formen wird das Problem sehr verwickelt. Schon der von HILL und HICKS behandelte Kugelwirbel läßt das zur Genüge erkennen; einfach ist hier nur ein besonderer Bewegungsfall, und auch in diesem nur die Formel für die Bewegung im Innern, nämlich $\omega = 5\,k\,r/a^2$, Wirbelbewegung längs der Achse existiert also nicht, d. h. die Kugel ist gewissermaßen noch vom Charakter eines Wirbelrings. Über die Wirbelbewegungen in einer Kugelfläche ist auch eine elegante Abhandlung von ZERMELO hervorzuheben, in der, entsprechend dem logarithmischen Potential in der Ebene, das „sphärische Potential" eingeführt und die Lösung für gewisse Fälle in Kugelfunktionen gegeben wird.

Der ellipsoidische Wirbel ist u. a. von HILL und HARGREAVES untersucht worden; die Ausrechnung ist aber nur für das Rotationsellipsoid möglich, hier läßt sich die Lösung, durch direkte Integration der HELMHOLTZschen Ausdrücke, in geschlossener Form hinstellen. Von den Stromlinien ist ein Teil in sich zurücklaufend, der andere um diese herum fortlaufend, die Trennungsfläche ist das kritische Ovoid bezw. Planetoid, das indessen die Oberfläche des Wirbelkörpers selbst schneidet; die schleifenförmigen Stromlinien liegen im allgemeinen im Innern, treten aber an bestimmten Stellen heraus, umgekehrt ist es bei den fortlaufenden. Diese Verhältnisse werden von HARGREAVES durch Zeichnungen im einzelnen veranschaulicht. — Verwandt ist das von VOIGT behandelte Problem der Wirbelbewegung in einer festen ellipsoidischen Schale; die Geschwindigkeitskomponenten werden lineare Funktionen der Koordinaten, die Wirbelgeschwindigkeit ist durch elliptische Funktionen der Zeit gegeben.

---

[1] Sir W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. Edinb. **6.** 94. 1867; Phil. Mag. (4) **34.** 1867; (5) **10.** 1880; (5) **23.** 529. 1887. — M. RANKINE, Trans. Roy. Soc. Edinb. **25.** 557. 1869. — J. J. THOMSON, A Treatise on vortex rings. Lond. 1883. — W. M. HICKS, Proc. Cambr. phil. Soc. 1879. p. 283; Proc. Roy. Soc. **62.** 332. 1898.

Noch höher in der Komplikation stehen die, allerdings besonders interessanten, von Beltrami, Morera, Hicks u. A. studierten Schrauben- und Spiralwirbel; bei einigen Typen dieser Klasse ist das Charakteristische, daß die Stromlinien mit den Wirbellinien zusammenfallen und die Bahnen der Teilchen Schraubenlinien sind; bei anderen Typen ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß die gesamte Umgebung in Ruhe bleibt. Schließlich ist auf die schon von William Thomson betrachteten, von der einfachen Kreisform abweichenden Wirbelringe hinzuweisen, so auf die „Ringschraubenlinie", die sich durch doppelte Krümmung auszeichnet, ferner auf die Ringe, die Schleifen oder Knoten bilden, ehe sie sich zusammenschließen u. s. w.

Ein weiteres Feld der theoretischen Untersuchung ist das Auftreten von Wirbeln bei anderen Arten von Flüssigkeitsbewegung, so bei dem Ausfluß und der Strahlbildung, bei der ruhigen oder welligen Strömung, bei der Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten u. s. w. Es fehlt aber hier der Raum, um darauf einzugehen; man vergleiche übrigens darüber auch noch weiter unten.[1]

Schließlich ist es naheliegend, aber wegen der Komplikation der Erscheinung nicht leicht, eine Anwendung auf diejenige Erscheinung zu machen, die man als Zyklon oder Wirbelsturm bezeichnet; erleichtert wird die erstmalige Rechnung, wenn man, wie das W. Wien getan hat, als Medium zunächst einmal eine inkompressible, reibungslose Flüssigkeit annimmt. Dafür wird aber die Vertikalbewegung mit in die Betrachtung einbezogen, was eine neue Schwierigkeit hervorruft; die hydrodynamischen Gleichungen lassen nämlich in diesem Falle, wenn man die Drehungsgeschwindigkeit als unabhängig von der Vertikalbewegung annimmt, nur eine im Zentrum selbst unendliche Lösung zu, woraus folgt, daß eine derartige Bewegung nur möglich ist, wenn eine Diskontinuität der Drehungsgeschwindigkeit vorkommt. Die Rechnung kann hier nicht wiedergegeben werden; es muß genügen, den Charakter der Bewegung zu skizzieren: Die axiale und radiale Bewegung bildet zwei selbständige, durch die Unstetigkeitsfläche getrennte Systeme, da durch diese keine Flüssigkeit hindurchtreten kann; es ergibt sich also ein innerer und ein äußerer Raum. In der Nähe der Grenze steigt die Flüssigkeit auf oder sinkt hinab; umgekehrt findet in der Zylinderachse und an der äußeren Grenze ein Herabsinken oder Aufsteigen statt. Zwischen beiden findet Horizontalströmung statt, die am Boden die entgegengesetzte Richtung hat wie an der Decke. Im äußeren Raume kommt dann noch die Drehbewegung hinzu, und infolgedessen bewegt sich die Flüssigkeit in Spirallinien auf das Zentrum zu oder von ihm weg. Wirklich durchgeführt wird die Rechnung für den Fall, daß die Höhe des Zylinders gegen den Durchmesser groß ist. — Hängt die Drehgeschwindigkeit von der vertikalen Komponente ab, so lassen sich ebenfalls Spezialfälle lösen. Für zylindrische Zyklone mit Einströmen oben nahe dem Mantel und Abfluß nahe der Achse nach oben hin gilt der Satz: Bei konstanter Vertikalströmung nimmt mit wachsendem Radius der Zyklone die Radialströmung in direktem Verhältnis zu, die Drehgeschwindigkeit in umgekehrtem ab. Dagegen gilt für scheibenförmigen Zyklon mit radialer Einströmung in der einen, Ausströmung in der anderen Grenzebene der Satz: Bei konstanter Vertikal-

[1] Sir W. Thomson (jetzt Lord Kelvin), Proc. Roy. Soc. Edinb. **9.** 59; Phil. Mag. (5) **10.** 97. 155. 1881. — F. D. Thomson, Mess. of Math. **3.** 238; **4.** 37. 1874. — A. G. Greenhill, Quart. Journ. **15.** 10. 1878. — Coates, ibid. **15.** 356; **16.** 81. 1878. — Lewis, Mess. of Math. **9.** 93. 1879; Quart. Journ. **16.** 338. 1879. — W. M. Hicks, Trans. Roy. Soc. 1884. p. 1. 161; 1885. p. 725; 1898. p. 192; Proc. Cambr. Soc. **3.** 283; Proc. Roy. Soc. **62.** 332. 1898. — E. Beltrami, Mem. di Bologna **5.** 443. 1875; Nuov. Cim. (3) **25.** 212. 1889. — G. Morera, Rend. Acc. Linc. **5.** 1889. — J. J. Thomson, Trans. Roy. Soc. 1882; A Treat. etc. Lond. 1883. — J. M. Hill. Trans. Roy. Soc. 1884. p. 363; 1894. p. 185; Proc. math. Soc. Lond. **16.** 171. 1885; Proc. Roy. Soc. **55.** 219. 1894. — R. Hargreaves, Proc. Lond. math. Soc. **27.** 299. 1896. — W. Voigt, Gött. Nachr. 1891. p. 71. — L. Lecornu, C. R. **106.** 1654. 1888. — E. Zermelo, Ztschr. f. Math. u. Phys. **47.** 201. 1902.

strömung nimmt mit wachsender Höhe der Zyklone die Radialströmung und die Drehgeschwindigkeit in demselben Verhältnis ab; die radiale Geschwindigkeit nimmt bei diesen Zyklonen nach außen hin zu.[1]

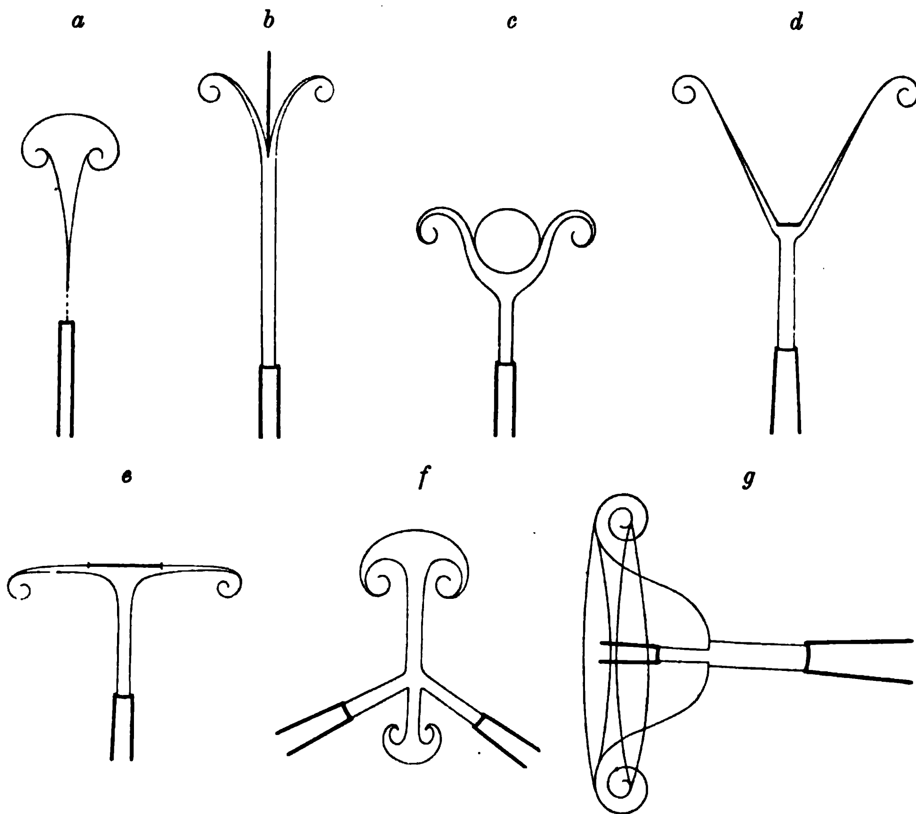
3. Beobachtung von Wirbeln.

Beobachtung in Flüssigkeiten. Es leuchtet ein, daß es nur in sehr beschränktem Maße möglich sein kann, die vorstehenden theoretischen Ergebnisse durch Beobachtungen oder Experimente zu prüfen. Einmal besteht der prinzipielle Gegensatz, daß in Wirklichkeit die Wirbel, wie sie durch Reibung entstehen, auch während ihres Bestehens der Reibung unterworfen sind und von dieser sehr bald wieder vernichtet werden; auch spielen meist Kapillarwirkungen eine notwendige und doch störende Rolle; dazu kommt noch der praktische Übelstand, daß die eigentliche Wirbelbewegung unter gewöhnlichen Verhältnissen eine viel zu große Geschwindigkeit besitzt, als daß man sie und ihre Wirkungen messend verfolgen könnte. Immerhin ist es gelungen, eine Reihe von Sätzen experimentell zu veranschaulichen. Die Ersten, welche hierzu geeignete Apparate ersannen und die Versuche ausführten, waren VETTIN, ROGERS, NOGUÈS und REUSCH[2]; jene erhielten die Wirbelringe aus platzenden Blasen, letzterer durch kurze Schläge auf eine elastische Membran, welche auf der einen Seite den Verschluß eines mit geeigneter Substanz gefüllten und auf der gegenüberliegenden Seite mit einer Öffnung versehenen Kastens bildet. Die Methode von REUSCH, die die gegenwärtig meist übliche ist, gastattet je nach Wunsch die Anwendung von Flüssigkeiten oder Gasen. Zu ersterem Zwecke fügte REUSCH an den ersten Kasten einen zweiten, füllte beide mit verschiedenen Flüssigkeiten, z. B. Wasser und Öl oder auch mit gefärbtem und ungefärbtem Wasser und trieb durch Schläge auf die Membran Wirbelringe aus dem ersten in den zweiten Kasten (bezw. bei nachlassendem Druck aus dem zweiten in den ersten). Bei starken Impulsen zerfallen die Ringe sehr bald in mehrere Kugeln, bei schwächeren verwandeln sie sich in eine einzige solche, wobei diese gewöhnlich etwas von der anderen Flüssigkeit in sich einschließt; bei ganz schwachen Impulsen endlich gelangen die Ringe nicht voll zur Ausbildung, es entstehen vielmehr pilzartige Gebilde. Diese sind später eingehend von OBERBECK[3] und (im Anschluß an ihn) von KÖTSCHAU[4] studiert worden. Man nimmt am besten ein prismatisches Glasgefäß mit farblosem Wasser, stellt daneben eine mit gefärbtem Wasser gefüllte Röhre auf und führt von dieser ein dünnes, gebogenes Rohr in die zentrale Bodenöffnung des Gefäßes. Am besten eignen sich Überdrucke von 2—50 mm; außerdem ist notwendig, daß bei Beginn des Versuchs das Gefäßwasser völlig ruhig und von überall gleicher Temperatur sei. Die Figur 377 *a* zeigt eine Phase der Erscheinung. Ferner zeigt Figur 377 *b*—*e* die Gestalten bei Auftreffen auf eine scharfe Kante, auf eine Kugel und auf eine kleine oder große Scheibe. Durch Einsetzen gegabelter Rohrstücke in die Bodenöffnung kann man dann auch das Zusammentreffen verschiedener Strahlen untersuchen und findet Gebilde von der Art der in Figur 377 *f* (gleich dicke, schief zusammenstoßende) und Figur 377 *g* (verschieden dicke, einander entgegenkommende Strahlen) dar-

---

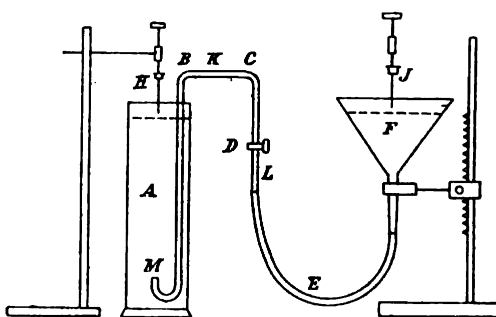
[1] W. WIEN, WIED. Ann. **59.** 753. 1896; Lehrbuch der Hydrodynamik, p. 71; Meteor. Ztschr. 1897. p. 416. — [2] F. VETTIN, POGG. Ann. **102.** 246. 1857. — ROGERS, Amer. Journ. of Science **26.** 1858. — NOGUÈS, C. R. **104.** 1166. 1887. — E. REUSCH, POGG. Ann. **110.** 309. 1860. — Ähnliche Versuche hat später REYNOLDS (z. B. Nature **14.** 477. 1876) ausgeführt, gezeigt, welchen Einfluß die Reibung hat und untersucht, wie sich der Wirbelkörper (s. oben, p. 1051) verhält. — [3] A. OBERBECK, WIED. Ann. **2.** 1. 1877. — [4] G. KÖTSCHAU, ibid. **26.** 530. 1884; Inaug.-Diss. Halle 1885.

gestellten. Im einzelnen läßt sich die Form und das Verhalten der hierbei entstehenden Wirbel nicht mit kurzen Worten beschreiben.



Figur 377.

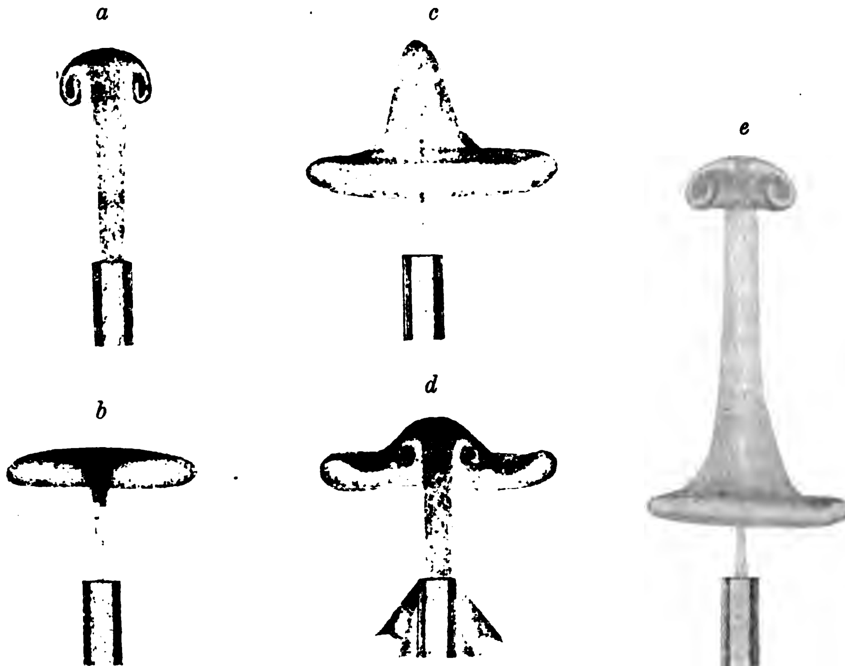
Während OBERBECK nur Zeichnungen gibt, haben später CZERMAK und MACK[1] das Phänomen auch photographisch fixiert. CZERMAK benutzte ein Becherglas, auf dessen Boden eine Ebonitscheibe eingekittet und in der Mitte eine kleine ebene Spirale angebracht war, durch deren Erwärmung mittels des elektrischen Stromes die aufsteigende Bewegung der am Boden ausgebreiteten gefärbten Flüssigkeit durch das farblose Wasser hervorgerufen wurde. — MACK bediente sich des in Figur 378 skizzierten Apparats, wo *A* das Wassergefäß ist und aus *F* die Fuchsinlösung nach *A* herüber gedrückt wird; *D* ist der Hahn zum Öffnen und Schließen, bei *H* und *J* wird die Druckhöhe gemessen. Von den Photogrammen muß es genügen, wenige hier zu reproduzieren: Figur 379*a* stellt einen bei 3—4 mm Druck aufsteigenden Wirbelpilz dar, bei Figur 379*b* hat er sich (nach Schluß des Hahnes) in eine Scheibe verwandelt, in Figur 379*c*



Figur 378.

[1] P. CZERMAK, WIED. Ann. 50. 329. 1893. — K. MACK, ibid. 68. 183. 1899.

hat er (bei längerer Offenhaltung des Hahnes) einen hornartigen Aufsatz; die Figuren 379*d* und *e* zeigen den Durchgang eines Pilzes durch eine vom vorigen Versuche vorhandene Schicht (Anfangs- und Endstadium). — Den Wirbelring, den ein solcher Pilz enthält, kann man auch frei bekommen, wenn man einer



Figur 379.

rasch gebildeten Figur den Zufluß plötzlich entzieht; es wird dann dem Pilze der Stil und die Mitte des Kopfes genommen, und es rollt sich daher die ganze noch vorhandene Substanz im Glockenmantel als Ring auf; solche Ringe bilden sich auch in den absinkenden Fäden, wenn diese immer dünner werden und sich auflösen. — Die nähere Analyse der Vorgänge läßt sich in guten Zusammenhang mit der Theorie, z. B. mit der RIECKEschen Beschreibung der Stromlinien bringen.

Rauchringe. Einem größeren Auditorium macht man die Versuche zugänglich und mit einfacheren Mitteln kommt man aus, wenn man, in Erinnerung an die Fähigkeit mancher Raucher, nach REUSCH Tabaksrauch anwendet, oder noch besser, nach TAIT[1] Chlorammoniumrauch; zu letzterem Zwecke besprengt man den Boden des Kastens mit einer starken Ammoniaklösung und stellt alsdann eine Schale mit Kochsalz und etwas Schwefelsäure auf ihm auf; nach STANFORD (s. u.) benutzt man noch besser festen Salmiak, den man in einer Glasröhre erhitzt und dem Kasten zuführt. Die in Wirbelbewegung zu versetzende Flüssigkeit ist also in diesen Fällen mit Rauchteilchen durchsetzte Luft. Auch beim Verbrennen von Phosphorwasserstoffgas erhält man sehr schöne Ringe. Für die einfachsten Versuche benutzt man kreisförmige Öffnungen und kann dann zeigen, wie die Ringe, ganz entsprechend der Theorie, sich verengern, erweitern, durcheinander hindurchschlüpfen (letzteres gelingt auch schon beim Rauchen) u. s. w. Man kann sogar bis zu einem gewissen Grade ihre Stabilität zeigen, indem man z. B. mit

[1] P. G. TAIT, Vorl. über einige neuere Fortschr. der Physik. Deutsche Ausgabe. Braunschweig 1877. p. 242.

einem Messer hindurch schneiden kann, ohne sie zu zerteilen. Ferner haben TROWBRIDGE[1] einerseits und J. J. THOMSON und NEWALL[2] andererseits eine auf tropfbare Flüssigkeiten bezügliche Methode benutzt, die denen von REUSCH u. s. w. ganz analog ist. Läßt man einen Tropfen Tinte von mäßiger Höhe in Wasser fallen, so fällt er durch dasselbe als Wirbelring, bleibt dann meist schweben, teilt sich in Segmente, die selbst wieder Wirbelringe bilden u. s. w.; mittels momentaner Beleuchtung durch elektrische Funken kann man den Verlauf der Erscheinungen auch im einzelnen gut verfolgen; statt Tinte und Wasser kann man auch zahlreiche andere Kombinationen nehmen, z. B. schwache Silbernitratlösung in schwache Kochsalzlösung tropfend. Nimmt man eine Pipette zu Hilfe, so kann man die Ringe auch unter der Oberfläche der Flüssigkeit direkt erzeugen.

Weitere Mitteilungen zur Methodik der Versuche und Beschreibung der Phänomene sind u. a. von WEYHER, COLLADON, DECHREVENS, ROSENBERG, QUINCKE, BOCK, LULLIN, STANFORD, WOOD, INDRA, SUSCHNIG, LAMPA und BELAS[3] gemacht worden; es muß aber an wenigen Worten darüber genügen. QUINCKE läßt ein Gemisch von Mandelöl und Chloroform (spez. Gewicht 1,02) aus einem engen Röhrchen austropfen und beobachtet die infolge der entstehenden Wirbel sich schlangenförmig gestaltenden Fallinien, am besten nahe einer ebenen Gefäßwand; an mit Wasser getrübten Ölkugeln bemerkt man eine oszillierende Bewegung um eine horizontale, der Wand parallele Achse, bei zwei Kugeln außerdem Anziehungen und Abstoßungen, so daß, wenn die Phase etwas abweicht, die beiden Kugeln mehrmals umeinander herumlaufen u. s. w. — Die Versuche von OBERBECK (s. oben) sind von BOCK so modifiziert worden — namentlich durch Benutzung eines Troges aus Spiegelglasplatten — daß man sie projizieren und einem größeren Auditorium vorführen kann; eine notwendige Vorsichtsmaßregel ist die, die Flüssigkeiten einige Stunden vorher aufzustellen, damit sich thermisch alles ausgleicht. — BELAS bringt Fluoreszeinlösung in ein Gefäß mit Kapillarröhrchen, das vertikal über einem Wasserbehälter derart unterstützt ist, daß das Fluoreszein eben noch unter Wasser ausfließt, und zwar im Ruhezustand in einem feinen, klaren und geraden Strome; bei einem Schlage auf die Stütze dagegen erscheint eine Schwellung und eine Einschnürung nebeneinander, die zunehmen und sich trennen, worauf der losgetrennte Teil einen vollkommenen Wirbelring bildet; eine Reihe von Schlägen liefert so eine Reihe von Ringen, deren Bewegung, Größenänderung, Hindurchschlüpfen u. s. w. bei der Langsamkeit der Erscheinung bequem beobachtet werden kann. — Soweit die flüssigen Wirbel. Was andererseits die Rauchringe betrifft, so fülle man nach ROSENBERG einen 75 cm hohen, geschlossenen Glaszylinder etwa 3—4 cm tief mit Tabakrauch und blase mit einer T-Röhre mit aufgesetzten gebogenen Gummiröhren Luft hinein; alsdann bildet sich ein Rauchwirbel, der bis an die obere Rohröffnung steigt; auch mit einer kleinen Turbine oder mit Hilfe einer HOLTZschen Maschine kann man die Erscheinung in Gang bringen. — STANFORD-WEBSTER empfiehlt das Anzünden frischer Blätter von Eucalyptus globulus, am besten an der Spitze; durch Ausstoßung von Hautgeweben werden vermutlich Blasen gebildet, bei deren Platzen Luft oder Wasserdampf befreit und die Ringe durch Berührung mit dem äußeren Rauche sichtbar gemacht werden; der Rauch

[1] J. TROWBRIDGE, Phil. Mag. (5) **3**. 290. 1877. — [2] J. J. THOMSON u. NEWALL, Proc. Roy. Soc. **39**. 417. 1885. — [3] C. L. WEYHER, Über Strudel, Tromben u. s. w. Paris 1887. — D. COLLADON, C. R. **104**. 914. 1887. — M. DECHREVENS, ibid. **105**. 1286. 1887. — V. L. ROSENBERG, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1) **21**. 21. 1889. — G. QUINCKE, Verh. nat.-med. Ver. Heidelberg 1890. — A. BOCK, WIED. Ann. **56**. 131. 1895. — LULLIN, Arch. de Genève **2**. 201. 1897. — C. S. STANFORD-WEBSTER, Chem. News **78**. 269. 1898. — R. W. WOOD, Nature **63**. 418. 1901. — A. INDRA, Wien. Anz. 1901. p. 2. — G. SUSCHNIG, ibid. 1902. p. 195. — P. E. BELAS, Nature **70**. 31. 1904. — E. LAMPA, Wien. Anz. 1903. p. 197. — Abbildungen mannigfacher Art findet man auch bei M. BRILLOUIN, Rech. s. div. quest. d'Hydr. Paris 1891. p. 31 ff.

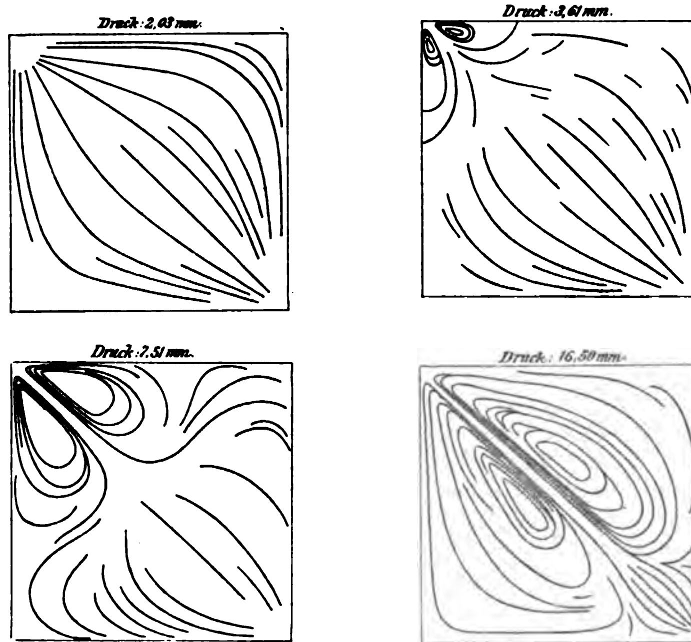
bildet also in diesem Falle nicht den Wirbelring, sondern dessen Umgebung. — Wood gibt gewisse vorteilhafte Einzelheiten an, auch hat er photographische Momentbilder des Schattens von Rauchringen aufgenommen, die die spiralige Aufrollung der Rauchschicht gut erkennen lassen; er beschreibt die Erscheinungen an unvollständigen, sowie an zwei nebeneinander erzeugten Ringen und führt schließlich den Nachweis, daß die Ringe nicht durch Reibung an der Öffnung des Kastens entstehen, sondern durch die Reibung des Luftstrahls an der umgebenden Luft. — Indra beschreibt die Wirbelringe verschiedener Gestalt, die man erhält, wenn man eine Öffnung von kreis-, polygonal-, elliptischer Gestalt oder einen Kranz von Öffnungen benutzt, und zwar in ebener oder konkaver oder konvexer Wand; aus einer elliptischen Öffnung z. B. tritt bei starkem Schlage ein elliptischer Ring heraus, bei schwachem dagegen zwei kreisförmige Ringe mit divergierenden Bahnen; wie dies eine Art von Doppelbrechung ist, so kann man auch Reflexion, Brechung, Absorption und Schwingungen verschiedener Art nachahmen. — Dagegen hat Lampa beim Durchgang eines Wirbels durch die Trennungsfläche zweier Medien weder eine Brechung des Wirbels noch eine merkliche Störung der Fläche beobachtet. — Suschnig hat die Durchmesser von Ringen gemessen und gefunden, daß sie bei ganz kleinen Öffnungen etwa dreimal so groß wie diese sind, aber bei wachsender Öffnung sich dieser nähern; ferner läßt sich die abnehmende Geschwindigkeit der Ringe annähernd durch eine Exponentialfunktion darstellen.

Schließlich ist auf die besonderen Versuche hinzuweisen, das Phänomen der Wasserhosen, Tromben oder Wettersäulen über Meeresflächen im kleinen nachzuahmen. Weyher, Colladon und Dechevrens benutzen dazu ein Wasserrad oder eine kleine Mühle, die durch ihre Drehung den Vorgang auslöst; sie wird axial und entweder unten oder in gewisser Höhe des Gefäßes aufgestellt; zur Beobachtung dienen am besten Staubteilchen. Es bildet sich ein axialer aufsteigender Strom aus und ein peripherischer absteigender; am Boden beschreiben die Teilchen Spiralbögen nach der Achse hin, um hier plötzlich in eine rapide wirbelnde Aufwärtsbewegung fortgerissen zu werden; nach oben zu erweitert sich der Wirbeldurchmesser, einzelne Teilchen fallen in Garben wegen der Schwere herab, andere gelangen bis zur Mühle bezw. nach oben und beginnen dann einen zweiten Umlauf; jedoch ist die Trombe nach wenigen Umläufen verwischt oder beendet. — Wegen der Wasserhosen in der Natur und ihrer Bildung aus dem Wasser der Wolken einerseits und dem Meerwasser andererseits muß auf die geophysikalische Literatur verwiesen werden.

Wirbel in Verbindung mit anderen Bewegungen. Die Wirbelbewegungen treten als Begleit- und Folgeerscheinung bei fast allen Flüssigkeitsbewegungen auf. So beim Strömen, einerseits in Betten von konstantem Querschnitt dann, wenn die Bewegung den tumultuarischen Charakter (p. 969) annimmt, so daß sich entweder unechte Wirbel (Strudel) oder echte Wirbel bilden; bei Querschnittsänderungen andererseits immer dann, wenn diese aus Erweiterungen bestehen, wie das schon in Figur 335 auf p. 966 angedeutet ist. Näheres hierüber findet man in vielen der angeführten Arbeiten, bei Hele-Shaw[1] z. B. auch lehrreiche photographische Abbildungen. Besonders interessant sind einige Versuche, die von Riecke[2] angeregt und von Krüger ausgeführt worden sind; sie betreffen das Strömen durch ein quadratisches Gefäß von einem zum anderen Ende einer Diagonale, so daß sich also das Bett bis zur Mitte des Weges immerfort erweitert, dann wieder verengert; in Figur 380 sind diese Versuche wiedergegeben, entsprechend den die Bewegung erzeugenden Überdrucken von 2 bis hinauf zu 16,5 mm; wie man sieht, entspricht dem schwächsten Drucke die reine Strömung,

[1] H. S. Hele-Shaw, R. Inst. of Gr.-Brit. Febr. 1899. — [2] E. Riecke, Wied. Ann. **36**. 332. 1889 (auch Gött. Nachr. 1888).

mit steigendem Drucke bildet sich immer stärkere Wirbelbewegung aus, zuletzt erfüllt sie fast das ganze Quadrat, mit Ausnahme eines diagonalen Streifens, der sozusagen einen Strahl darstellt — eine Bemerkung, die zeigt, wie eng der Zusammenhang zwischen Strahl- und Wirbelbildung ist.[1]



Figur 380.

Eine andere Gelegenheit zur Wirbelbildung findet statt bei der Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten, oder, was dasselbe ist, bei der Strömung von Flüssigkeiten um Hindernisse herum (s. den vorigen Artikel). Auch hierfür findet man z. B. bei HELE-SHAW lehrreiche Abbildungen. Sodann kommt der Ausfluß aus Öffnungen im Boden von Gefäßen in Betracht, und zwar immer dann, wenn eine noch so kleine Asymmetrie vorhanden ist, infolge deren die Teilchen nicht in Meridiankurven, sondern in Spiralen der Öffnung zuströmen und um die Achse des Gefäßes ein hohler Trichter sich bildet.

Auch halbe Wirbelringe, die an der Oberfläche der Flüssigkeit enden, kann man leicht erhalten; rudert man z. B. oder zieht man einen halb eingetauchten Löffel auf der Oberfläche einer gefüllten Tasse hin und zieht ihn dann rasch heraus, so sieht man ihm zwei entgegengesetzt wirbelnde Strudel folgen; es sind dies einfach die Enden eines halben Wirbelringes. In der Tat hat TROWBRIDGE dies sichtbar gemacht, indem er als Gefäß einen weißen Porzellantrog benutzte und den Boden desselben beleuchtete; man kann dann die Schatten der halben Wirbelringe deutlich verfolgen und zahlreiche interessante Versuche anstellen.[2]

[1] Vgl. H. v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. 1. 146. — [2] Vgl. auch O. REYNOLDS, Proc. Phys. Soc. Lond. 1877.

Wellenbewegung der Flüssigkeiten.

Von F. AUERBACH.

Einleitung. Wie bei den festen Körpern (vgl. p. 710—766), so bildet auch bei den Flüssigkeiten die Lehre von den Schwingungen der Teilchen und von den durch sie veranlaßten Wellen ein Kapitel von besonderem Interesse. Diese Schwingungen und Wellen haben, für sich betrachtet, hier wie dort ganz ähnliche Eigenschaften, sie sind hier wie dort durch Periode, Amplitude, Phase und Form charakterisiert; gänzlich verschieden ist aber ihre Beziehung zur Raumerfüllung des Systems und, im Zusammenhang damit, ihre Entstehung. Während nämlich bei allseitig ausgedehnten festen Körpern die Wellen im Innern die Hauptrolle spielen, die Oberflächenwellen aber nur ein hinzukommendes Grenzphänomen darstellen, verhält es sich hier gerade umgekehrt. Flüssigkeiten, worunter hier speziell tropfbare Flüssigkeiten zu verstehen sind, können, solange sie als ideal und inkompressibel angesehen werden, im Innern überhaupt keine Schwingungen ausführen und keine Wellen fortpflanzen; ihre Fähigkeit, das zu tun, wird daher auch bei den wirklichen Flüssigkeiten sehr gering sein, und zwar für longitudinale und transversale Wellen aus entgegengesetztem Grunde: für jene wegen der zu großen Kompressionselastizität, für diese wegen der zu kleinen Deformationselastizität. Die Erscheinungen, mit denen wir es hier zu tun haben, spielen sich daher primär an der Oberfläche ab, und ihre Gestaltung an dieser beansprucht den Hauptteil des Interesses; hier werden sie sozusagen ausgelöst und pflanzen sich von hier aus ins Innere fort. Natürlich können auch im Innern von Flüssigkeiten Wellen erregt werden, z. B. durch eine Explosion u. dgl., aber solche Fälle stehen als Sonderfälle dem normalen Phänomen gegenüber.

Damit ist zugleich gesagt, daß hier nicht, wie bei festen Körpern, die Elastizität die ursächliche Kraft ist, daß Flüssigkeitswellen vielmehr anderen Kräften ihre Entstehung verdanken werden. Unter diesen Kräften stehen vier in erster Reihe: die Schwerkraft (ausgelöst durch irgend einen, das Gleichgewicht störenden Eingriff, z. B. das Eintauchen und Herausziehen eines festen Körpers), die Oberflächenspannung, eine die Oberfläche scherende Kraft, d. h., um das natürlichste Beispiel zu nennen, Wind und endlich die von fremden Weltkörpern ausgehende Anziehung. Natürlich werden diese Kräfte vielfach zusammenwirken, und es erklärt sich daraus teilweise die große Mannigfaltigkeit des Phänomens.

Hiervon abgesehen, handelt es sich aber noch um eine ganze Anzahl weiterer Mannigfaltigkeiten oder Typen, und es ist vielleicht am besten, diese systematisch anzugeben. Es ist also, wenn von Ebbe und Flut zunächst abgesehen wird, zu unterscheiden:

1. Zwischen Schwere-, Oberflächenspannungs- und Windwellen.

2. Zwischen fortschreitenden und stehenden Wellen, jeder dieser beiden Typen in gewisser Hinsicht einfacher, der einfacheren Genesis wegen jedoch der fortschreitende Typus voranzustellen.

3. Je nach der Form der Wellenkämme quer zur Fortpflanzung zwischen geraden und kreisförmigen Wellen, räumlich gesprochen also zwischen ebenen und zylindrischen Wellen, wozu dann noch bei Erregung im Innern sphärische hinzukommen würden.

4. Zwischen hohen und flachen, kurzen und langen Wellen; der letztere Gegensatz steht, wie sich zeigen wird, in nahem Zusammenshang mit dem zwischen Spannungs- und Schwerewellen.

5. Zwischen Wellen verschiedener Form der Böschungslinie von Wellenberg zu Wellental; insbesondere zwischen Wellen von symmetrischer und solchen von unsymmetrischer Gestalt.

6. Zwischen Wellen auf flachem und solchen auf tiefem Wasser. Die beiden Unterscheidungen unter 4. und 6. stellen natürlich nur Extreme dar, zwischen denen es eine stetige Reihe von Übergängen gibt.

7. Zwischen Wellenbewegung mit und ohne Existenz eines Geschwindigkeitspotentials; letztere ist mit Wirbelbewegung verknüpft, erstere nicht.

8. Zwischen Wellen von konstanter und solchen von mit der Zeit sich ändernder Form.

9. Zwischen dem normalen Falle des Wellenzuges, bei dem sich Welle auf Welle folgt, und der sogen. Einzelwelle, die isoliert an der Oberfläche hinläuft.

Die hier in Rede stehenden Phänomene können in dreierlei verschiedener Weise verfolgt werden: durch die Theorie, die freilich in diesem Gebiete einen etwas tastenden, empirischen Charakter hat; durch das Experiment im Laboratorium; und durch die Beobachtung in der Natur selbst, wo das Phänomen in mehr oder weniger großartigem Maße auftritt, nämlich als Wellenbewegung auf Teichen, Flüssen und Meeren, als stehende Schwingungen von Seen (Seiches) und als Ebbe und Flut des Weltmeeres.

I. Theorie fortschreitender Wellen.

Grundlagen der Theorie. Die Wellentheorie der Flüssigkeiten muß natürlich auf dieselben Grundlagen gestellt werden, wie alle ihre anderen Bewegungsarten. Das sind also: die Kontinuitätsgleichung, die Bewegungsgleichungen und die Grenzbedingungen. Die Bewegungsgleichungen werden meist in der EULERschen Form (p. 937) benutzt, in wenigen, allerdings besonders wichtigen Fällen aber müssen die LAGRANGEschen Gleichungen herangezogen werden, sei es in ihrer ursprünglichen Form (p. 938), sei es in der von H. WEBER angegebenen transformierten Gestalt (p. 940). Bei der Benutzung der EULERschen Gleichungen bringt es natürlich eine große Vereinfachung hervor, wenn ein Geschwindigkeitspotential φ existiert und eingeführt wird; eine weitere, wenn die Bewegung von zweidimensionalem Charakter ist, die Wellenkämme also gerade Linien bilden; es kommt alsdann nur eine horizontale Koordinate x und die vertikale y in Betracht, und es ist (vgl. oben p. 960) möglich, Geschwindigkeitspotential φ und Stromfunktion ψ in der Form einer komplexen Größe $\varphi + i\psi$ zusammenzufassen.

Die größten Schwierigkeiten machen die Bedingungen, die an den Grenzen der Flüssigkeit zu erfüllen sind. Sieht man von seitlichen Begrenzungen zunächst ab, so handelt es sich um den festen Boden und um die freie Oberfläche. Am festen Boden muß in jedem Falle die Vertikalkomponente der Geschwindigkeit null werden; ob auch die Horizontalkomponente, wird davon abhängen, ob man Gleitung zuläßt oder nicht; man wird meist ohne Gleitung auskommen, und als-

dann ist die gesamte Geschwindigkeit am Boden null. Hierbei ist der Boden stillschweigend zunächst als eben und horizontal vorausgesetzt worden; ist er geneigt oder gekrümmt oder selbst wellig oder gar kantig bezw. eckig, so komplizieren sich die Verhältnisse wegen des Aufstoßens der Wellenbewegung auf den Boden, der infolgedessen stattfindenden Reflexion oder Ablenkung u. s. w.; es müssen dann besondere Bedingungen eingeführt werden. In der freien Oberfläche andererseits sind zwei Bedingungen zu erfüllen: sie muß aus Stromlinien gebildet sein, und sie muß eine Fläche gleichen Druckes sein; es ist jedoch in der Mehrzahl der Fälle nur angenähert möglich, beide Bedingungen zugleich zu erfüllen. Dabei ist die Oberfläche zunächst als völlig frei gedacht, in Wahrheit ist es meist eine Trennungsfläche von Flüssigkeit und Gas, z. B. von Wasser und Luft; die Bedingung des Stromliniencharakters muß alsdann streng erfüllt werden, weil sonst eine Hineinpressung des Gases in die Flüssigkeit oder eine Heraushebung von flüssigen Teilen in das Gas eintreten würde, was zur Folge hätte, daß die Drucke unendlich groß werden würden.

Lange flache Wellen in seichtem Wasser. Die x-Achse liege horizontal, die y-Achse vertikal nach oben, h sei die Tiefe des Wassers im Ruhezustand, ξ und η seien die Änderungen, die x und y durch die Wellenbewegung erfahren, g sei die Schwere und ϱ die Dichte, dann ist der Druck

(1) $$p = \varrho g\left(h - (y - \eta)\right) + \text{const}$$

und folglich:

(2) $$\frac{\partial p}{\partial x} = \varrho g \frac{\partial \eta}{\partial x} \quad ;$$

da hier y nicht vorkommt, so folgt, daß alle einmal in einer Vertikalebene liegenden Teilchen stets in einer solchen liegen. Die Kontinuitätsgleichung lautet:

(3) $$\left(1 + \frac{\partial \xi}{\partial x}\right)(h + \eta) = h \quad ,$$

die Bewegungsgleichung in LAGRANGEscher Form:

(4) $$\varrho h \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -(h + \eta)\frac{\partial p}{\partial x}$$

oder, wenn man mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3) p und η eliminiert:

(5) $$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = g h \frac{\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}}{\left(1 + \frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^3} \quad .$$

Nimmt man nun noch an, daß auch die horizontale Verschiebung klein sei, so kann man rechts den Nenner gleich eins setzen, und die beiden Gleichungen werden sehr einfach:

(6) $$h \frac{\partial \xi}{\partial x} = -\eta \quad , \qquad \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = g h \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad ,$$

wozu dann noch eine ganz entsprechende Gleichung für η kommt. Die Lösung für ξ ist

(7) $$\xi = F(x - ct) + f(x + ct) \quad ,$$

wo F und f willkürliche Funktionen sind; sie stellt zwei Wellen dar, eine nach den positiven, die andere nach den negativen x fortschreitend, beide aber mit der Geschwindigkeit

(8) $$c = \sqrt{g h} \quad .$$

Diese Formel rührt schon von LAGRANGE her; sie gibt für folgende Tiefen die darunter stehenden Geschwindigkeiten:

h(m)	1	10	100	1000	10000
c(m/sec)	3,1	9,9	31,3	98,9	312,7

Die Lösung gilt nach KELLAND auch noch für beliebige, aber überall gleiche Form des Querprofils des Wassers, nur muß man alsdann h durch q/b ersetzen, wo q der Flächeninhalt des Querprofils und b die Breite des Wassers im Spiegel ist. Wie man sieht, ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der Wurzel aus der Schwere proportional und zwar gleich der von der halben Tiefe der ruhenden Flüssigkeit herrührenden Fallgeschwindigkeit. Jedes Teilchen beschreibt fortwährend eine und dieselbe geschlossene Bahn in vertikaler Ebene, die große, horizontale Achse derselben ist in allen Tiefen dieselbe, die kleine, vertikale Achse aber nimmt vom Spiegel zum Grunde gleichförmig auf null ab. Die gemachten Annahmen sind nur zulässig, wenn die vertikale Achse der Bahnkurve klein gegen die Wassertiefe und diese klein gegen die Wellenlänge ist, d. h. gegen die Strecke, um die ein Wellengipfel fortschreitet, während ein Teilchen eine geschlossene Bahn beschreibt; es ist das bei einem Wellenzuge natürlich auch der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Gipfeln. Die Wellen, um die es sich hier handelt, sind also lang und flach, die Abdachung des Längsprofils der Welle ist eine allmähliche. Schließlich sei bemerkt, daß die Energie der Bewegung zur Hälfte potentiell, zur anderen kinetisch ist.

Bisher wurde angenommen, daß die Wellen beim Fortschreiten ihre Form beibehalten, d. h., daß alle ihre Punkte gleich schnell fortschreiten. Das ist aber, wie eine zweite Annäherung lehrt, nicht der Fall, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist vielmehr desto größer, je höher der Punkt liegt, und zwar gemäß der von AIRY abgeleiteten Formel:

$$c' = \sqrt{g h}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{\eta}{h}\right) \quad . \tag{9}$$

Es wird also beim Fortschreiten der Welle die vordere Böschung immer steiler, die hintere immer flacher, bis zuletzt die Bedingungen für die Gültigkeit der Gleichungen unserer Theorie auch nicht annähernd mehr erfüllt sind.

In andrer Weise hat Lord RAYLEIGH die allmähliche Änderung der Wellenform dargestellt, nämlich durch ein Näherungsverfahren. Er setzt

$$\varphi + i\psi = c(x + iy) - i b e^{ik(x+iy)} \quad ,$$

also die Stromfunktion

$$\psi = cy - b e^{-ky} \cos kx$$

und entwickelt nun das Exponentialglied nach Potenzen; die dritte Annäherung ergibt dann als Wellenform:

$$y = \frac{b}{c}\left(1 + \frac{5}{8}\frac{b^2}{c^2}k^2\right)\cos kx - \frac{b^2}{c^2}\frac{k}{2}\cos 2kx + \frac{3}{8}\frac{b^3}{c^3}k^2\cos 3kx \tag{10}$$

und als Fortpflanzungsgeschwindigkeit ($k = 2\pi/\lambda$ gesetzt):

$$c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}b^2} \quad ; \tag{11}$$

für $b = 0$ kommt man auf den früheren Fall zurück, für verschiedene b erhält man verschiedene c und damit auch verschiedene Wellenformen; jedoch hängt die letztere, wie man aus (10) ersieht, nur von dem Verhältnis $b:c$ ab.

Flache Wellen in Wasser von beliebiger Tiefe. Wenn die Annahme, daß das Wasser seicht ist, fallen gelassen wird, werden die Formeln begreiflicher-

weise komplizierter. Man kann eine Vereinfachung erzielen, wenn man annimmt, daß ein Geschwindigkeitspotential φ existiere; es kommt das offenbar darauf hinaus, daß von der Mitwirkung der Reibung bei der Erzeugung der Wellen abgesehen wird; denn in einer idealen Flüssigkeit können Wirbel nicht entstehen. Die Kontinuitätsgleichung wird alsdann:

$$(12) \qquad \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} = 0 \quad ,$$

die Druckgleichung

$$(13) \qquad p = \varrho\left[F(t) - gy - \frac{\partial\psi}{\partial t}\right] \quad ,$$

die Bedingung für die freie Oberfläche, d. h. für $y = 0$:

$$(14) \qquad \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial y} = 0$$

und die für den Boden, d. h. für $y = -h$:

$$(15) \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial y} = 0 \quad .$$

Die Lösung setzt sich aus trigonometrischen und Exponentialfunktionen zusammen, und zwar lautet sie, solange keine Vernachlässigungen gemacht werden:

$$(16) \qquad \varphi = \sum\left[(e^{k(g+h)} + e^{-k(y+h)})(P\cos kx + Q\sin kx)\right] \quad ,$$

wo k eine Konstante ist und P und Q Funktionen der Zeit bedeuten. Vernachlässigt man nunmehr Quadrate und Produkte der Geschwindigkeiten und Verschiebungen, so erhält man für P und Q Gleichungen von der Form

$$(17) \qquad \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -gk\frac{e^{kh} - e^{-kh}}{e^{kh} + e^{-kh}}P \quad ,$$

als ihre Lösungen einfache sin oder cos der mit dem Faktor kc multiplizierten Zeit, wo

$$(18) \qquad c = \sqrt{\frac{g}{k}}\sqrt{\frac{e^{kh} - e^{-hh}}{e^{kh} + e^{-kh}}}$$

und schließlich die allgemeine Lösung

$$(19) \qquad \varphi = \sum\left[(e^{k(y+h)} + e^{-k(y+h)})(A\cos k(x \pm ct) + B\sin k(x \pm ct))\right] \quad ,$$

wo die A und B konstante Koeffizienten sind. Das Phänomen besteht also aus zusammengesetzten Wellen FOURIERschen Charakters. Nimmt man nur ein Glied der Reihe, so erhält man die Oberflächengleichung:

$$(20) \qquad y_0 = -\frac{Akc}{g}(e^{kh} + e^{-kh})\sin k(x - ct) \quad ,$$

also eine fortschreitende Welle von Sinusform und der durch Gleichung (18) angegebenen konstanten Fortpflanzungsgeschwindigkeit c. Die Wellenlänge ist:

$$(21) \qquad \lambda = \frac{2\pi}{k} \quad ,$$

woraus die merkwürdige Tatsache folgt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Wellenlänge wesentlich abhängt oder vielmehr, wie die aus (18) und (21) gebildete Gleichung

(22) $$c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}}\sqrt{\frac{e^{2\pi\frac{h}{\lambda}} - e^{-2\pi\frac{h}{\lambda}}}{e^{2\pi\frac{h}{\lambda}} + e^{-2\pi\frac{h}{\lambda}}}}$$

zeigt, von dem Verhältnis der Wassertiefe zur Wellenlänge. Insbesondere ergeben sich für seichtes und für sehr tiefes Wasser die beiden Grenzwerte

(23) $$c_1 = \sqrt{g h} \quad , \qquad c_2 = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}} \quad ;$$

im ersten, mit dem früheren übereinstimmenden Falle ist also die Geschwindigkeit nur von der Wassertiefe, im anderen nur von der Wellenlänge abhängig, und zwar beidemal mit der Quadratwurzel der betreffenden Größe proportional, bei seichtem Wasser ist sie also sehr klein. Bei mittlerer Wassertiefe ist dagegen, wie man sieht, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine kompliziert-kombinierte Funktion von Wassertiefe und Wellenlänge. Der Einfluß endlicher Tiefe wird übrigens erst beträchtlich, wenn sie mit der Wellenlänge vergleichbar wird; so ist z. B. nach v. HELMHOLTZ die Verzögerung:

für $h =$	$\frac{\lambda}{2}$	$\frac{\lambda}{4}$	$\frac{\lambda}{10}$
gleich	$4^1/_4$	19	$60^1/_2\,\%$.

Was die Bahnen der Teilchen betrifft, so ergibt sich:

(24) $$\begin{cases} \xi = \dfrac{Akc}{g}\,\dfrac{e^{kh} + e^{-kh}}{e^{kh} - e^{-kh}}\left[e^{k(y+h)} + e^{-k(y+h)}\right]\cos k(x - ct) \\ \eta = \dfrac{Akc}{g}\,\dfrac{e^{kh} + e^{-kh}}{e^{kh} - e^{-kh}}\left[e^{k(y+h)} - e^{-k(y+h)}\right]\sin k(x - ct) \quad , \end{cases}$$

die Elimination von t aus diesen Formeln liefert als Bahn eine Ellipse, deren große Achse horizontal liegt, und deren Achsenverhältnis

(25) $$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{e^{k(h+h)} - e^{-k(y+h)}}{e^{k(y+h)} + e^{-h(y+h)}}$$

vom Spiegel zum Grunde bis auf null abnimmt. In dem besonderen Falle sehr kleiner Tiefe werden alle Bahnen nahezu horizontale Gerade; bei sehr großer Tiefe des Wassers andererseits wird

(26) $$\begin{cases} \xi = \dfrac{Akc}{g}(e^{kh} + e^{-kh})e^{ky}\cos(x - ct) \quad , \\ \eta = \dfrac{Akc}{g}(e^{kh} + e^{-kh})e^{-ky}\sin(x - ct) \quad , \end{cases}$$

die Teilchen beschreiben also Kreise mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit, und die Radien dieser Kreise nehmen nach der Tiefe zu außerordentlich rasch ab, nämlich für eine der Wellenlänge gleiche Strecke im Verhältnis $1 : e^{-2\pi}$, d. h. 535 : 1; das gleiche gilt natürlich auch von der Wellenhöhe. Auf den Wellenbergen bewegen sich die Teilchen vorwärts, in den Tälern rückwärts. Auch hier ist die Energie der Bewegung zur Hälfte potentiell, zur Hälfte kinetisch.

Da die Wellenlänge bezw. die Größe k ganz willkürlich ist, kann man aus einfachen Wellen der angegebenen Art nicht bloß eine unendliche Reihe, sondern

sogar ein kontinuierliches Integral bilden und deren Koeffizienten durch die gegebene Anfangsform der Oberfläche und die gegebene Vertikalgeschwindigkeit zu Anfang:

$$(27)\qquad \text{für } t = 0:\quad y_0 = f(x)\quad ,\qquad \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_0 = F(x)$$

bestimmen und erhält alsdann:

$$(28)\quad \left\{\begin{aligned} \varphi = \int_0^\infty dk \frac{g}{\pi k c} \frac{e^{k(y+h)} + e^{-k(y+h)}}{e^{kh} + e^{-kh}} \Bigg[\frac{1}{kc}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma \cdot F(\sigma) \cos k(\sigma - x)\right\} \cos kct \\ - \left\{\int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma f(\sigma) \cos k(\sigma - x)\right\} \sin kct \end{aligned}\right. \quad ,$$

sowie als Gleichung des Spiegels:

$$(29)\quad y = \int_0^\infty \frac{dk}{\pi}\left[\left\{\frac{1}{kc}\int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma F(\sigma) \cos k(\sigma - x)\right\} \cos kct + \left\{\int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma f(\sigma) \cos k(\sigma - x)\right\} \sin kct\right] \quad .$$

Man erhält hiernach ein System von Wellen aller möglichen Längen und in beiden entgegengesetzten Richtungen fortschreitend; in sehr seichtem Wasser ist für alle diese Wellen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gleich, in allen anderen Fällen ist sie für jede Wellenlänge von anderem Werte, die Form der Wellen verändert sich also beim Fortschreiten.

Wellen von endlicher Höhe in tiefem Wasser. Trochoidentheorie. Wenn die Höhe der Wellen einigermaßen beträchtlich ist, also mit ihrer Länge gleiche Größenordnung hat, kann man den Bedingungen für das Geschwindigkeitspotential nicht mehr genügen. Man muß daher die Existenz eines solchen fallen lassen und kommt alsdann zu Wellen mit Drehungen der Teilchen; die Lösung ist zuerst von GERSTNER und später unabhängig von RANKINE gegeben worden, und zwar in wirklicher Ausführung nur für tiefes Wasser; das ist aber der wichtigste Fall, da sich in seichtem Wasser ohnehin keine hohen Wellen bilden werden; seicht und hoch hier natürlich immer relativ verstanden, so daß es sich z. B. auch um winzige Wellen in einem Wasserglase handeln kann.

Sind a und b die ursprünglichen, x und y die allgemeinen Koordinaten eines Teilchens, so setze man:

$$(30)\qquad x = a + \frac{1}{k} e^{-kb} \sin k(a + ct)\quad ,\qquad y = b + \frac{1}{k} e^{-kb} \cos k(a + ct)\quad .$$

Die Kontinuitätsgleichung sowie die Druckbedingung an der freien Oberfläche sind alsdann streng erfüllt; und zwar ist:

$$(31)\qquad p = \varrho(gb + \tfrac{1}{2} c^2 e^{-2kb})\quad .$$

Die Geschwindigkeitskomponenten eines Teilchens sind:

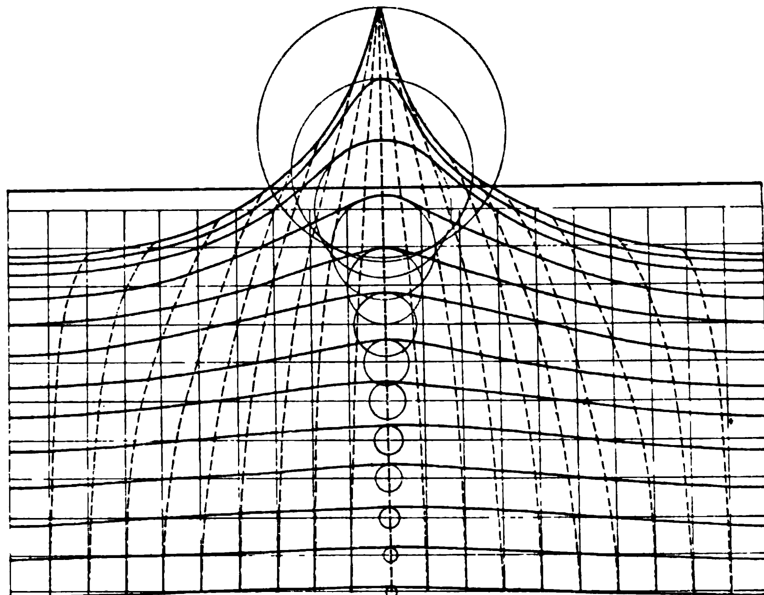
$$(32)\qquad u = ce^{-kb} \cos k(a + ct)\quad ,\qquad v = ce^{-kb} \sin k(a + ct)\quad ,$$

die Bahn ist also ein Kreis, dessen Radius für die Oberflächenteilchen gleich $1/k$, allgemeiner beliebig gleich A_0 ist und nach der Tiefe gemäß dem Gesetze

$$(33)\qquad A = A_0 e^{-kb}$$

bis auf null abnimmt. Die freie Oberfläche verwandelt sich in die durch das Rollen jenes größten Teiles auf der unteren Seite der Geraden $y = -1/k$ von

einem Peripheriepunkt erzeugte Zykloide; jede tiefere Horizontalschicht in eine Trochoide, wobei allgemein der Kreisradius der obige (A_0), die Gleichung der Geraden $b - 1/k$ und der erzeugende Punkt im Abstand A vom Zentrum gelegen ist. Die Figur 381 gibt diese Verhältnisse anschaulich wieder; natürlich



Figur 381.

braucht das System der Trochoiden nach oben hin nicht bis zur Zykloide ausgebildet zu sein. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist wieder

$$c = \sqrt{\frac{g}{k}} = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}} \quad .$$

Dieser Beziehung sind zwei weitere an die Seite zu stellen, nämlich, wenn T die Periode der Schwingung eines Teilchens ist:

$$(34) \qquad T = \sqrt{\frac{2\pi\lambda}{g}} \quad , \qquad c = \frac{gT}{2\pi} \quad .$$

Die folgende kleine Tabelle gibt einige zusammengehörige Werte von T, λ und c in Metern und Sekunden:

T	1	2	3	4	5	6	8	10
λ	1,6	6.2	14,0	25,0	39	56	100	156
c	1,6	3,1	4,7	6,2	7,8	9,4	12,5	15,6

Die Wirbelgeschwindigkeit eines Teilchens hat die auf der Ebene der Bewegung senkrechte Koordinate z zur Achse und den Betrag:

$$(35) \qquad \zeta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) = \frac{kce^{-2kb}}{1 - e^{-2kb}} \quad ,$$

sie nimmt hiernach von der Oberfläche aus, wo sie am größten ist, nach der Tiefe sehr rasch ab.

Die GERSTNER-RANKINEsche Theorie ist formal jedenfalls die befriedigendste; vom physikalischen Standpunkte hat sie aber die beiden entscheidenden Fehler, erstens, daß sie Drehungen der Teilchen und damit Reibungskräfte heranzieht, von denen es unwahrscheinlich ist, daß sie derartige Wirkungen haben können, und zweitens, daß sie auf die Verhältnisse in der über dem Wasser lagernden Luft keine Rücksicht nimmt; tut man das, so kommt man nämlich zu Unstetigkeiten der Geschwindigkeit und damit zu physikalisch unmöglichen Verhältnissen. Übrigens ist zu bemerken, daß die Theorie zwar für Wellen von endlicher Höhe gilt, daß diese Höhe aber auch hier begrenzt ist; denn es darf, wie leicht ersichtlich, A_0 zwar kleiner, aber nicht größer als k sein, die ganze Wellenhöhe von Tiefpunkt zu Gipfel gerechnet also höchstens $2k$; in diesem Falle wird das Verhältnis der Wellenlänge zur Wellenhöhe (Zykloidengleichung) gleich π; auch wird in diesem Grenzfalle die Wirbelgeschwindigkeit an der Oberfläche unendlich groß.

Der Winkel an der Spitze würde also hier null sein, woraus schon hervorgeht, daß es sich hier nur um eine Abstraktion handelt. In dieser Hinsicht kommt eine andere Theorie der hohen Wellen, die von STOKES, der Wirklichkeit näher, insofern sie für die „Maximumwelle" zwar ebenfalls eine Spitze, aber von 120^0, liefert. MICHELL hat das später exakt untersucht und das Verhältnis der Höhe zur Länge der Welle rund gleich $^1/_7$, die Form der Abhänge schwach konkav und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $c = \sqrt{0{,}191\, g\lambda}$ gefunden, letztere also um etwa $^1/_5$ größer als bei der ganz niedrigen Welle.

Neuerdings hat Lord KELVIN eine allgemeine Theorie der zweidimensionalen Tiefseewellen, erzeugt durch eine Anfangsstörung, entwickelt, indem er die Normalkomponente der Geschwindigkeit und der Verrückung zu Anfang für jeden Oberflächenpunkt gegeben ansieht und die beiden folgenden Lösungen ableitet, in denen zur Abkürzung $x^2 + y^2 = r^2$ gesetzt ist:

$$\text{1.}\quad \frac{1}{\sqrt{2r}}\left[\sqrt{r+y}\cos\frac{gt^2x}{4r^2} + \sqrt{r-y}\sin\frac{gt^2x}{4r^2}\right]e^{-\frac{gt^2y}{4r^2}} \quad ,$$

$$\text{2.}\quad \sqrt{\frac{1}{r}}\left[\sqrt{r+y}\sin\frac{gt^2x}{4r^2} - \sqrt{r-y}\cos\frac{gt^2x}{4r^2}\right]e^{-\frac{gt^2y}{4r^2}} \quad .$$

Jede dieser Lösungen, die sich durch die Natur der Anfangsstörung unterscheiden, führt zu sechs verschiedenen Lösungen, je nachdem man sie als Verrückungs- oder Geschwindigkeitspotential oder als horizontale oder als vertikale Verrückungs- oder Geschwindigkeitskomponente auffaßt. Eine dieser Lösungen wird näher verfolgt und durch Abbildungen nebst Zahlentabellen illustriert. Für $t = 0$ befindet sich bei $x = 0$ ein beiderseits symmetrischer Wellenberg, dann fällt das Niveau zu beiden Seiten, während es in größerer Entfernung steigt; später verwandelt sich der Berg in ein Tal, und es erhebt sich ein Berg zu seiner Seite, mit steilem Abhang diesseits, mit ganz flachem jenseits; schließlich bilden sich ganze Wellenzüge aus, bestehend nahe der Mitte aus feinen Kräuselungen, weiterhin aus immer längeren Wellen. Für das Nähere müßten die Zeichnungen herbeigezogen werden.

Mitwirkung der Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung ist in ihrer Wirkung auf die Wellenbewegung zuerst von Sir W. THOMSON, alsdann von KOLÁČEK untersucht worden. Der Druck in der freien Oberfläche ist hier aus zwei Gliedern zusammengesetzt, einem konstanten p und einem von den beiden Hauptkrümmungsradien r und r' abhängigen; letzterer enthält die Oberflächenspannung α als Faktor; es ist also:

$$(36)\qquad p = p_0 + \alpha\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right) \quad .$$

Nimmt man nun an, daß ein Geschwindigkeitspotential existiere, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + g\frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\alpha}{\varrho}\frac{\partial^3 \varphi}{\partial y^3} = 0 \quad , \tag{37}$$

und als Lösung eine Summe von Gliedern von der Form:

$$\varphi = (R\sin m t + S\cos m t)(L\cos k x + M\sin k x)\left[e^{k(h+y)} + e^{-k(h+y)}\right] \quad , \tag{38}$$

wo die Konstante k wieder durch die Beziehung $k = 2\pi/\lambda$ mit der Wellenlänge zusammenhängt, während die andere Konstante m durch die Formel

$$m^2 = k\frac{e^{kh} - e^{-kh}}{e^{kh} + e^{-kh}}\left(g + \frac{\alpha}{\varrho}k^2\right) \tag{39}$$

gegeben ist. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird:

$$c = \sqrt{\left(\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\alpha}{\varrho\lambda}\right)\frac{e^{kh} - e^{-kh}}{e^{kh} + e^{-kh}}} \quad . \tag{40}$$

Diese Formel läßt erkennen, daß man zwei Spezialfälle unterscheiden kann: in dem einen, nämlich für große Wellenlängen, bleibt in der Klammer nur das erste Glied stehen, und man erhält, wie früher

$$c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}\,\frac{e^{kh} - e^{-kh}}{e^{kh} + e^{-kh}}}$$

und zwar speziell $c = \sqrt{gh}$ oder $c = \sqrt{g\lambda/2\pi}$, je nachdem die Wellen auch noch gegen die Wassertiefe groß oder aber im Vergleich mit dieser klein sind. In dem anderen Falle, nämlich für kleine Wellenlängen, ist der zweite Faktor für einigermaßen tiefes Wasser unbedenklich gleich eins zu setzen, und man erhält:

$$c = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\alpha}{\varrho\lambda}} \quad ; \tag{41}$$

je kleiner λ, desto mehr überwiegt in der Klammer das zweite Glied, es wird also

$$c = \sqrt{\frac{2\pi\alpha}{\varrho\lambda}} \quad . \tag{42}$$

Man kann diese kleinen, von der Oberflächenspannung ausschließlich bedingten Wellen als Kräuselungen oder Kräuselwellen bezeichnen; auch die Ausdrücke „Rippeln" (nach dem englischen) sowie „Kapillarwellen" werden gebraucht; auch stellt man die drei Fälle, wo nur das erste oder beide Glieder oder nur das letzte in Betracht kommen, als Wellen erster, zweiter und dritter Ordnung einander gegenüber. Mit der Wurzel aus der Wellenlänge ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei den Wellen erster Ordnung direkt, bei denen dritter umgekehrt proportional; hieraus folgt sofort, daß es einen kritischen Wert der Wellenlänge λ_0 gibt, für den die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ein Minimum wird; es ist das derjenige Wert der Wellenlänge, bei welchem Schwere und Oberflächenspannung gerade gleich stark wirken, und es ist

$$\lambda_0 = 2\pi\sqrt{\frac{\alpha}{g\varrho}} \quad ; \tag{43}$$

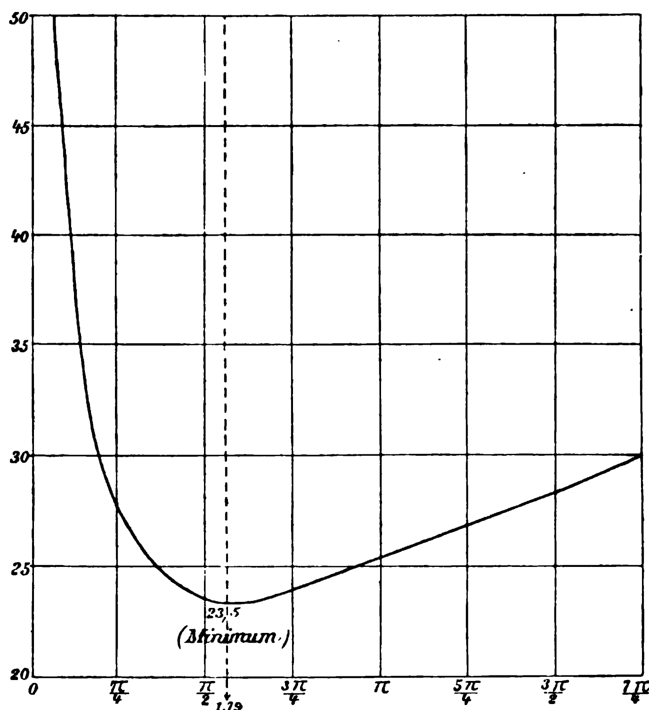
zugleich wird diese minimale Geschwindigkeit

$$c_0 = \sqrt{2}\,\sqrt[4]{\frac{g\alpha}{\varrho}} \quad , \tag{44}$$

also mit der vierten Wurzel aus der Schwere, Oberflächenspannung und reziproken Dichte proportional. Für Wasser ist bei normaler Temperatur rund $\varrho = 1$, $\alpha = 80$; hiermit ergeben sich folgende zusammengehörige Werte von λ in Zentimeter und c in cm/sec (die kritischen Werte sind fett gedruckt):

$\lambda = \pi/16$	$\pi/8$	$\pi/4$	$\pi/2$	**1,78**	$3\pi/4$	π	$3\pi/2$	2π	3π
$c = 50{,}2$	36,8	27,5	23,6	**23,5**	24,0	25,4	28,1	32,5	39,0

in Figur 382 sind diese Zahlen graphisch dargestellt. Gewöhnlich rechnet man die erste Ordnung bis herab zu 10 cm, die zweite von 10 bis 0,5 und die dritte unter 0,5 cm. Die langen Wellen — das ist also ein wesentlicher Gegensatz —



Figur 382.

sind von der Natur der Flüssigkeit unabhängig, die kurzen sind wesentlich durch ihre Dichte und Oberflächenspannung bestimmt.

Mitwirkung des Windes. Dis Erzeugung von Wellen durch die Bewegung des darüber befindlichen Luftmeeres hat, da sie an sich — bei gleichförmigem Winde — paradox erscheint, die Physiker lebhaft beschäftigt. Man hat zahlreiche Erklärungen versucht (MUNCKE, Gebr. WEBER, FRANKLIN, SCOTT, RUSSELL u. A.) und hierfür Windstöße, schiefen Druck, Reibung u. s. w. herangezogen. Alles das ist aber nicht entscheidend, und nur die höhere mathematische Betrachtung kann dem Phänomen gerecht werden. Eine solche hat zuerst W. THOMSON versucht; später hat v. HELMHOLTZ eine elegante Theorie dafür entwickelt, bei der freilich die Bedingung konstanten Oberflächendruckes nur annähernd erfüllt wird. Beschränkt man sich auf die Aufsuchung solcher Wellen, die ohne Formänderung gleichförmig fortschreiten, also auf Wellen von „permanentem Typus", so kann man — ganz analog wie bei der Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten — die Bewegung in eine stationäre verwandeln, indem man beiden Medien, der Luft und dem Wasser, eine der Wellengeschwindigkeit gleiche und entgegengesetzte, konstante Geschwindigkeit beilegt; an der rela-

tiven Bewegung der Teile gegeneinander wird dadurch nichts geändert. Die Grenzfläche beider Medien erscheint dabei als eine im Raume feste Fläche, über ihr strömt das obere Medium in einer, unter ihr das andere in entgegengesetzter Richtung, jenes hoch oben, mit der Geschwindigkeit c_1, dieses tief unten mit $-c_2$; kehrt man zum Schluß zu ruhendem Grunde zurück, so wird demnach die Windgeschwindigkeit $c_1 + c_2$, die Wellengeschwindigkeit c_2.

Zunächst ergeben sich aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit folgende Sätze: 1. Bei gleichbleibendem Verhältnis der Dichten müssen in geometrisch ähnlichen Wellen die Lineardimensionen wie die Quadrate der Geschwindigkeiten beider Medien wachsen, die beiden letzteren also in gleichem Verhältnis. Bei doppelter Windgeschwindigkeit wird man z. B. Wellen von vierfachen Lineardimensionen haben können. Es sei bemerkt, daß dieser Satz (nicht aber die folgenden) auch für nichtstationäre Wellen gilt. — 2. Bei Änderung des Verhältnisses der Dichten muß sich das Verhältnis der Quadrate der Geschwindigkeiten umgekehrt ändern, d. h. das Verhältnis der kinetischen Energien entsprechender Volumeneinheiten muß ungeändert bleiben; das gilt nicht bloß für solche Volumeneinheiten, die in den Bereich der entfernten geraden Strömungen fallen, sondern auch für solche, deren Mittelpunkte sich aufeinander abbilden. — 3. Sollen bei geänderten Dichten geometrisch ähnliche Wellen dieselbe Wellenlänge behalten, so muß, unter σ das Dichteverhältnis verstanden, c_1 wachsen wie $\sqrt{(1/\sigma) - 1}$, c_2 wie $\sqrt{1 - \sigma}$. Die interessanteste Anwendung dieser Sätze bezieht sich auf die Wogen in der Atmosphäre (s. w. u.).

Die Theorie selbst bedient sich der konformen Abbildung; außer der komplexen Variablen $\xi + i\eta$ und ihren eindeutigen Funktionen $y + ix$ und $\varphi + i\psi$ wird noch eine vermittelnde Variable $\sigma + i\tau$ eingeführt, deren Logarithmus $k(y + ix)$ ist; an der Oberfläche muß dann sowohl η wie ψ konstant sein. Betrachtet man in der $\sigma\tau$-Ebene eine den Nullpunkt umgebende geschlossene Kurve, so entspricht jedem Umlauf um sie in der xy-Ebene eine Welle; liegt insbesondere jene Kurve symmetrisch zur σ-Achse, so ist auch die Welle von symmetrischer Gestalt, ihr Tiefpunkt bezw. Gipfel liegt in dem Bildpunkte des Punktes $\operatorname{arctang} \tau/\sigma = 0$ bezw. π, die Wellenlänge ist also $2\pi/k$; nur wenn die $\sigma\tau$-Kurve auch symmetrisch zur τ-Achse liegt, liegt Maximum bezw. Minimum im Punkte 0 bezw. $\pi/2$, und die Wellenlänge ist nur π/k.

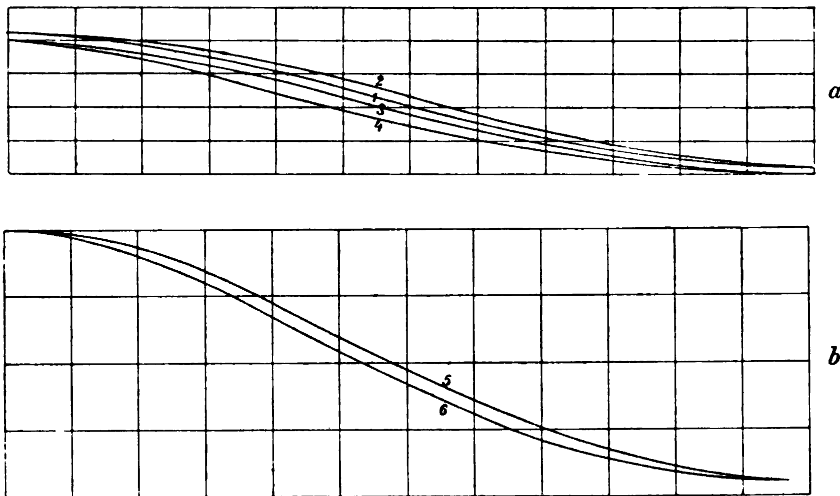
Die Rechnung ist zu kompliziert, um hier wiedergegeben zu werden; es sei nur bemerkt, daß man den $\log(\sigma + i\tau)$ in eine Potenzreihe entwickelt und zwar derart, daß die entsprechenden Entwickelungen für x und y symmetrische Wellen liefern; für unsymmetrische läßt sich nämlich die Druckbedingung auch nicht annähernd erfüllen, solche Wellen müssen daher, wie es scheint, die Gestalt mit der Zeit sehr rasch ändern.

Zur Untersuchung der Wellenform kann man, wie WIEN gezeigt hat, drei Kurvenarten in der $\sigma\tau$-Ebene benutzen, nämlich die Ellipse, die Lemmiskate und die Kurven, die durch Abbildung elliptischer Funktionen entstehen; die Formeln für die einzelnen Größen lassen sich in allen drei Fällen angeben, und ihre Vergleichung führt zu interessanten Schlüssen. WIEN hat auch einige von dieser Theorie gelieferte Wellenformen gezeichnet, sie sind hier etwas anders zusammengestellt wiedergegeben; die Nummern 1 bis 6 entsprechen den folgenden Werten der Wind- und Wellengeschwindigkeit:

	1	2	3	4	5	6
Windgeschwindigkeit	16,584	16,405	11,479	1,243	13,576	1,146 m/sec
Wellengeschwindigkeit	1,194	1,015	1,194	1,243	1,146	1,146 m/sec

Bei 1 und 3, sowie bei 5 und 6 ist also nur die Windgeschwindigkeit verschieden, die Wellengeschwindigkeit aber die gleiche; bei 4 und 6 ist die

Wellengeschwindigkeit gleich der Windgeschwindigkeit. Die beistehenden Figuren geben für verschiedene Fälle je eine halbe Welle (von Gipfel zu Tiefpunkt) wieder. In Figur 383*a* ist die Höhe im gleichen Maßstabe wie die Länge gezeichnet, in Figur 383*b* aber, um die Wirkung des Windes besser hervortreten zu lassen, in doppeltem. Wie man sieht und wie die rechnerische Verfolgung genauer zeigt, weichen die Formen von der Sinusform nicht unerheblich ab, und zwar im



Figur 383.

Sinne einer Verschiedenheit von Berg und Tal: zur größeren Relativgeschwindigkeit und kleineren Wellengeschwindigkeit gehören die Wellen mit runderen Köpfen, zur umgekehrten Kombination die spitzeren Wellen. Es sind aber große Änderungen der Windstärke erforderlich, um bei gleicher Höhe merkliche Formänderungen der Wellen zu veranlassen.

Kanten dürfen übrigens, wie v. HELMHOLTZ bemerkt, an der Wellenfläche nicht vorkommen, außer wenn sie relativ gegen die Luft ruht. Denn, wenn die Luft um sie herumfließen soll, entsteht unendliche Geschwindigkeit und unendlicher relativer Druck, und die Folge ist Diskontinuität der Bewegung (s. w. u.). Bei Wellen, die gleich schnell wie der Wind fortschreiten, können aber in der Tat die Berge eine Oberkante von 120^0 zeigen.

v. HELMHOLTZ und W. WIEN untersuchen schließlich noch die Energie, die in den Wellen aufgehäuft ist; von ihr hängt — bei gleicher Windstärke — die größere und geringere Länge und zugleich Höhe der Wellen ab. Vergleicht man die Wellenbewegung an der Grenze von Wasser und Luft mit der geradlinigen Strömung beider Medien, so kann man drei Fälle unterscheiden, je nachdem der erforderte Energievorrat bei der Wellenbewegung größer oder gleich oder kleiner ist als bei der Strömung; im ersten Falle wird die Strömung, im letzten die Wellenbewegung stabil sein, im mittleren besteht indifferentes Gleichgewicht beider Typen. Der Grund für diese verschiedenen Möglichkeiten ist in der Art zu suchen, wie sich die Energie aus potentieller und kinetischer zusammensetzt. Die potentielle Energie ist bei glatter Oberfläche null, bei Wellenbewegung wird sie dargestellt durch die dem Hinaufheben des Wassers aus den Tälern auf die Berge entsprechende Arbeit; sie ist also stets positiv und desto größer, je höher die Wellen sind. Die kinetische Energie andererseits enthält zunächst ein bei beiden Bewegungstypen gleich großes Glied, außerdem aber bei der Wellenbewegung noch ein besonderes. Die wellige Oberfläche, die man sich wieder

festliegend denken kann, bietet nämlich den beiden an ihr hinströmenden Flüssigkeiten ein abwechselnd breiteres und engeres Bett, die Strömung wird demgemäß abwechselnd langsamer und rascher erfolgen, die kinetische Energie ist abwechselnd kleiner und größer, als bei der Strömung, und hierbei überwiegt der erstere Fall wegen der räumlich größeren Ausdehnung: das Endergebnis ist also eine bei der Wellenbewegung kleinere kinetische Energie als bei der Strömung; und da andererseits die potentielle größer ist, kommt es ganz auf die Größe der beiden Glieder an.[1] Übrigens kann man, wie v. HELMHOLTZ zeigt, das Stabilitätsproblem, bei veränderter Wahl der zu variierenden und der konstant zu haltenden Größen, statt auf die Summe, auch auf die Differenz beider Teile der Energie begründen; gleichviel jedoch, ob man nun $U + V$ oder $U - V$ benutze, immer erfordert die Stabilität der Wellenbewegung ein Minimum dieser Größen; praktisch bestätigt sich das ja auch dadurch, daß die Reibung ein gestörtes Minimum immer wiederherstellt, nicht aber ein gestörtes Maximum. Rechnet man nun die Energie aus, so findet man, daß die Differenz null ist für ganz niedrige Wellen, mit wachsender Höhe allmählich auf ein negatives Maximum steigt, dann wieder abnimmt und für einen bestimmten Grenzwert wieder null wird. Ferner ergibt sich, daß stationäre Wellen von vorgeschriebener Länge nur bis zu gewissen oberen und, was überraschender ist, unteren Grenzwerten der beiden Strömungsgeschwindigkeiten möglich sind. Geht man schließlich zu fortschreitenden Wellen über, so zeigt sich, daß der Wind anfangs nur kurze, niedrige und langsame Kräuselwellen erzeugen kann, längere, höhere und raschere aber erst dann, wenn er schon einige Zeit auf die Wellen gewirkt und sie auf einem längeren Wege über die Wasserfläche begleitet hat. Dieses Anwachsen der Wellen dauert aber nur so lange, bis die Wellengeschwindigkeit die Windgeschwindigkeit erreicht hat. — Es muß an diesen Angaben genügen; noch viele interessante Einzelheiten findet man in den zitierten Arbeiten von v. HELMHOLTZ.

Bei Windwellen brauchen die Bahnen der Teilchen nicht mehr geschlossene Kurven zu sein, da sich hier die erzeugte Strömung darüber lagert; aus den somit offenen Kurven für jede Periode setzt sich daher eine Schleifenlinie zusammen, deren Schleifen je nach den Umständen (s. o.) mehr kreis- oder ellipsenähnlich oder anders geformt sind. Sobald aber der Wind aufhört, schwindet die Fortschreitung rascher dahin, als die Wellenbewegung, und die Bahnkurven schließen sich.

Ergänzungen zur Theorie. Nachdem im vorstehenden die möglichen Wellentypen nebst ihren Gesetzen und Verhältnissen charakterisiert worden sind, muß es in bezug auf die übrigen Fragen an einer kurzen Übersicht genügen.

1. Einfluß der Reibung. Es handelt sich hier um den doppelten Einfluß der inneren Reibung der Flüssigkeit und der äußeren Reibung an der darüber befindlichen Luft. Wellenlänge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit werden hierdurch nicht beeinflußt, wohl aber, wegen der Zerstreuung der Energie, die Höhe der Wellen; für diesen Einfluß sind verschiedene Formeln aufgestellt worden, wobei die äußere Reibung meist vernachlässigt wird. Am allgemeinsten, bei unendlicher Tiefe, ist wohl die von WIEN aufgestellte Formel für die Stromfunktion:

$$(45)\quad \left\{\begin{aligned} \psi &= A e^{-ky-2k^2\eta' t}\cos(kx+\sqrt{gk}\cdot t) \\ &\quad + B e^{-\sqrt{\frac{1}{2\eta'}\sqrt{gk}}\cdot y-2k^2\eta' t}\cdot\cos\left(kx+\sqrt{gk}\cdot t+\sqrt{\frac{1}{2\eta'}\sqrt{gk}}\cdot y\right)\end{aligned}\right. ,$$

wo A und B Konstanten sind und $\eta' = \eta/\varrho$ der kinetische Reibungskoeffizient

[1] Man sehe auch die Diskussion wegen der absoluten und relativen kinetischen Energie nach.

ist; die Bewegung besteht also aus zwei Teilen, von denen jeder mit der Zeit und der Tiefe stark abnimmt, außerdem aber auch noch periodischen Charakters ist. Für kleine Reibung, z. B. Wasser, wird der Dämpfungsfaktor:

(46) $$\delta = e^{-2\eta k^2 t} = e^{-2\eta \frac{4\pi^2}{\lambda^2} t} ,$$

die Dämpfung ist also desto stärker, je kleiner die Wellenlänge ist. Damit z. B. die Höhe von Wasserwellen auf den zehnten Teil sinke, sind bei den folgenden Wellenlängen in Meter die beistehenden Zeiten in Stunden erforderlich[1]:

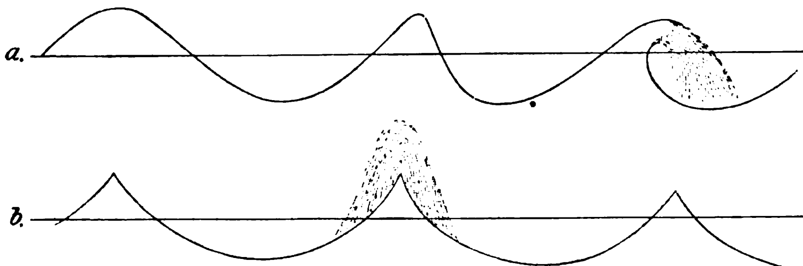
0,1	0,5	1	5	10
0,045	1,125	4,505	112,5	450,5

bei den sehr langen Meereswellen können somit Tage vergehen, bis die Sturmwellen sich beruhigen. Für große Reibung wird die Dämpfung entsprechend größer, und schließlich erhält man aperiodische Bewegung, d. h. die Welle geht unmittelbar in die horizontale Ebene über. Für endliche Tiefe ist die Dämpfung mit deren Quadrat umgekehrt proportional; auch muß man hier, besonders wenn die Tiefe klein ist, die äußere Reibung hinzufügen, wofür Boussinesq, Hough u. A. Formeln angegeben haben. Boussinesq gibt auch eine Formel für die Dämpfung einer Welle mit dem Fortschreiten, also als Funktion von x (statt t) an; nach ihr ist der Exponent umgekehrt proportional der fünften Potenz der Periode oder der $^5/_2$. Potenz der Wellenlänge. Das Fortschreiten eines Systems verschieden langer Sturmwellen ist also mit einer Auslese verknüpft, die schließlich nur die majestätische Woge der Windstille übrig läßt.

Durch die betrachteten Verhältnisse erklärt sich die beruhigende Wirkung, die Öl auf die Meereswogen ausübt und die bekanntlich neuerdings mit Erfolg ausgenutzt wird. Indessen ist zu bedenken, daß das Öl sich nur in einer sehr dünnen Schicht ausbreitet, und daß daher die Oberflächenspannung mit der Zähigkeit in eine, nicht leicht zu übersehende Kombination tritt. Man vergleiche die betreffenden Abschnitte des Handbuches und die technische Literatur.

2. Diskontinuität symmetrischer Wellen. Wenn die Wellenhöhe zu groß wird, als daß die Bedingungen erfüllbar wären, oder wenn die Form der Welle, was damit zusammenhängt, über die Spitzenzykloide hinausgeht, so daß sich eine Zykloide mit Schleifen ergeben würde, tritt Diskontinuität der Wellenbewegung, d. h. Schaumbildung ein, die überschüssige Flüssigkeit wird in die Luft hinausgeschleudert und wirbelt in ihr in Tropfenform herum.

3. Brandung. Erstreckt sich die Diskontinuität auf eine unsymmetrische Welle, so erhält man das Phänomen der Brandung, d. h. es ergießt sich Flüssigkeit



Figur 384.

vornüber in die Luft. Die Ursache von Brandung in diesem Sinne liegt fast stets in der Beschaffenheit des Grundes, bei mäßiger oder geringer Wassertiefe; insbesondere sind zwei Formen typisch, nämlich die ansteigende schiefe Ebene

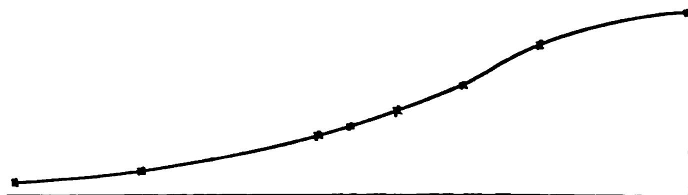
[1] Noch viel größere Zeiten findet Hough aus seiner Formel.

und die plötzliche Schwelle am Boden. Für letztere hat WIEN eine Theorie gegeben, die zu zwei verschiedenen Brandungsformen führt, je nach dem Verhältnis der Schwelle zur Wellenlänge. Für die ansteigende schiefe Ebene, also die gewöhnliche Bodenform in der Nähe der Küste, hat man sich mit sehr vagen Betrachtungen und unsicheren mathematischen Ansätzen begnügen müssen; in der Hauptsache handelt es sich natürlich um das Voraneilen der oberen Schichten gegen die unteren, durch Boden und Reibung verzögerten. In Figur 384*a* und *b* ist die Brandungs- und die Schaumwelle schematisch dargestellt.

Mathematisch am einfachsten ist der Fall, wo der Boden selbst von gewellter Form ist; man kann dann, wie WIEN gezeigt hat, die Wellenhöhe des Wassers zur Wellenhöhe der Bodenlinie in eine präzise Beziehung setzen; im Grenzfalle bestimmter Wellengeschwindigkeit wird die Wellenhöhe unendlich, und jenseits dieser Grenze tritt Brandung ein. Man vergleiche hierzu auch zwei Abhandlungen von VOIGT, in denen die v. HELMHOLTZ-KIRCHHOFFsche Abbildungsmethode auf das vorliegende Problem angewandt wird, sowie eine Abhandlung von RUDZKI (der Boden am stärksten gewellt, nach oben die Wellen immer flacher).

An der Küste tritt außer der Brandung noch eine andere, merkwürdige Erscheinung auf, auf die neuerdings auch v. HELMHOLTZ eingegangen ist: die Parallelisierung der Wellenkämme mit der Küste bei ihrer Annäherung — offenbar eine Art von Brechung beim Wandern über ein Medium von kontinuierlich abnehmender Höhe; die dem Ufer noch fernere Wellenseite holt die ihm schon nähere durch ihre noch nicht so erheblich geschwächte Geschwindigkeit allmählich ein; übrigens ergibt die Rechnung, daß die Parallelisierung nur in sehr seichtem Wasser einigermaßen vollkommen sein kann.

4. **Die Einzelwelle.** Unter Umständen läßt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine einzelne Welle erzeugen, die am Ursprungsort sofort wieder verschwindet, sich aber fortpflanzt und nach und nach die ganze Flüssigkeit durchläuft; man nennt die Erscheinung Einzelwelle (englisch solitary wave) oder, im Gegensatz zu den oszillatorischen, auch wohl translatorische Welle. Ihre



Figur 385.

Gesetze in bezug auf Fortpflanzungsgeschwindigkeit, Form und Stabilität sind von besonderem Charakter. sie sind namentlich von BOUSSINESQ und Lord RAYLEIGH theoretisch studiert worden. Unter anderm zeigt sich, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in erster Annäherung gleich $\sqrt{g(h+b)}$ ist, wo b die Höhe der Welle ist, daß letztere niemals größer sein kann, als die Tiefe des Wassers, und daß die Welle nur dann stabil ist, wenn sie als einzelner Berg, nicht aber, wenn sie als einzelnes Tal fortschreitet. Das Wellenprofil wird durch eine Kombination von Exponentialfunktionen, also durch eine hyperbolische Funktion charakterisiert, nämlich annähernd

$$y = b \sec\text{hyp}^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3b}{h^3}}\, x \right) , \tag{47}$$

die Wellenlänge ist streng genommen unendlich, d. h. die Kontur, die zur Hälfte in Figur 385 nach Lord RAYLEIGH dargestellt ist, schmiegt sich asymptotisch dem

Spiegel an; die Bahnen der Teilchen sind parabolische Bögen. Übrigens lassen sich auch noch andere Typen von Einzelwellen aufstellen.

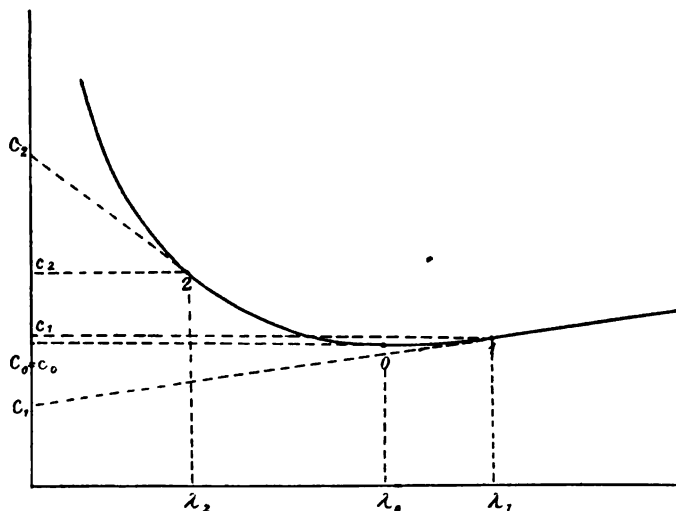
5. Gruppengeschwindigkeit. Die Brücke von der Einzelwelle zum unbegrenzten Wellenzug bildet der begrenzte Wellenzug, bei dem die Wellenhöhe von der Mitte nach vorn und hinten abnimmt, und der sich überdies im allgemeinen aus übereinander gelagerten Wellen verschiedener Länge zusammensetzt. Auch können besondere Interferenztypen solcher Wellenzüge erzeugt werden, die abwechselnd an Wellenhöhe zu- und abnehmen oder gar streckenweise ganz erlöschen — ganz wie bei den Interferenzen des Lichtes. In allen Fällen dieser Art ist zu bedenken, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Wellenlänge abhängt, daß somit gewisse Wellen andere ein- und überholen werden, und daß sich hierdurch das Bild der Erscheinung sehr verwickelt. Es können namentlich vorn eine Welle nach der andern erlöschen, während sich hinten scheinbar neue bilden. Infolgedessen ist hier zu unterscheiden zwischen der Geschwindigkeit der einzelnen Wellen und der des ganzen Zuges, die man nach REYNOLDS und Lord RAYLEIGH, die das Phänomen zuerst eingehend studiert haben, Gruppengeschwindigkeit nennt. Sie läßt sich, wie Lord RAYLEIGH (in der Theorie des Schalles, § 191) gezeigt hat, ganz allgemein durch die Formel ($k = 2\pi/\lambda$):

$$C = \frac{d(kc)}{dk} = c - \lambda \frac{\partial c}{\partial \lambda} \tag{48}$$

darstellen, wird also für die hyperbolische Theorie

$$C = \frac{c}{2}\left(1 + \frac{4kh}{e^{2kh} - e^{-2kh}}\right) \quad , \tag{49}$$

speziell für Schwerewellen $C = \frac{1}{2} c$, wie übrigens schon REYNOLDS durch Betrachtung der potentiellen und kinetischen Energie gefunden hatte; andererseits für Oberflächenspannungswellen $C = \frac{3}{2} c$. Eine geometrische Darstellung der Formel hat LAMB angegeben; zeichnet man nämlich (s. oben Figur 382) c als Funktion von λ und zieht in dem Kurvenpunkte (λ, c) die Tangente, so schneidet



Figur 386.

diese von der c-Achse das Stück C ab; besonders anschaulich wird die Methode für die gemischten Kapillarschwerewellen; in Figur 386 sind drei Wertepaare

von C und c angegeben, nämlich für kleine Wellen (λ_2; $C_2 = \frac{3}{2} c_2$), mittlere Wellen (kleinste Geschwindigkeit, λ_0; $C_0 = c_0$, die Buchstaben stehen in der Figur etwas zu tief) und lange Wellen (λ_1; $C_1 = \frac{1}{2} c_1$).

6) Knoidale Wellen. Daß es noch andere Wellentypen gibt, als die gewöhnlich betrachteten, haben KORTEWEG und DE VRIES gezeigt, indem sie von dem Widerspruch ausgingen, daß einerseits lange Wellen beim Fortschreiten ihre Form ändern, andererseits die Einzelwelle hiervon eine Ausnahme machen soll. Durch eine mühsame Rechnung ergibt sich ganz allgemein für die Deformation der Wellen:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{g}{h}} \frac{\partial \left(\frac{1}{2} \eta^2 + \frac{2}{3} \varepsilon \alpha + \frac{1}{3} \sigma \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \right)}{\partial x} ,$$

wo ε eine kleine Konstante, α wieder die Oberflächenspannung und $\beta = \frac{1}{3} h^3 - \alpha h / \varrho g$ ist; durch Integration ergibt sich der neue Typus der „knoidalen" Wellen, die unter Umständen den Sinuswellen ähnlich bezw. mit einer von STOKES entdeckten Wellenart identisch werden; ein Spezialtypus aber bewahrt beim Fortschreiten tatsächlich die Form, wird also nicht steiler. Setzt man schließlich $\partial \eta / \partial t = 0$, so kommt man zu den stationären Wellen und insbesondere zur Einzelwelle.

7. Wellen in der Strömung. Wenn sich Wellen in fließendem Wasser (Meeresströmungen, Flußmündungen u. s. w.) bilden, so wird es nach dem Gesagten einen Unterschied in bezug auf Länge, Höhe und Form ausmachen, ob sie mit der Strömung oder gegen sie fortschreiten; im letzteren Falle sind sie steiler und kürzer. Man vergleiche hierzu die Arbeit von STOKES u. A., sowie die Diskussion zwischen MÖLLER und SCHULZ.

Wellenbewegung nach zwei bezw. drei Dimensionen. Bisher wurde immer angenommen, daß nur eine horizontale Koordinate maßgebend ist, die Wellenkämme also geradlinig und parallel sind. Hat man zwei horizontale Koordinaten x und y und eine vertikale (positiv nach oben) z, so lautet das System der Gleichungen, falls ein Geschwindigkeitspotential existiert:

$$(50) \quad \begin{cases} \text{allgemein:} & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0 , \\ \text{für } z = h: & \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 , \\ \text{für } z = 0: & \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -g \frac{\partial \varphi}{\partial z} . \end{cases}$$

Die z-Funktion wird wieder exponentiell bezw. hyperbolisch, die Zeitfunktion trigonometrisch, und zwar:

$$(51) \quad \varphi(t) = \varphi_1 \cos k c t + \varphi_2 \sin k c t ,$$

wo die Konstante c wieder durch

$$c = \sqrt{\frac{g}{k} \frac{e^{kh} - e^{-kh}}{e^{kh} + e^{-hk}}}$$

gegeben ist; φ_1 und φ_2 endlich sind Funktionen von x und y, die Gleichungen von der Form

$$(52) \quad \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial y^2} + k^2 \varphi_1 = 0$$

genügen; hat die Flüssigkeitsmasse seitliche Begrenzungen, so bestimmt sich aus diesen letzten Gleichungen auch die Konstante k, also die Wellenlänge, die

andernfalls frei bleibt. Aber auch im ersteren Falle ergeben sich für k unendlich viele Werte, und deshalb eine Lösung von doppelt unendlicher Mannigfaltigkeit.

Für einen rechteckigen Teich z. B., dessen Kanten von $x = 0$ bis $x = a$ und von $y = 0$ bis $y = b$, wo $a > b$ sein soll, reichen, muß an diesen Grenzen $\partial\varphi_1 / \partial x$ und $\partial\varphi_2 / \partial x$ bezw. $\partial\varphi_1 / \partial y$ und $\partial\varphi_2 / \partial y$ null sein, somit nimmt φ_1 die Form

(53) $$\varphi_1 = \sum\sum A_{m,n} \cos\frac{m\pi x}{a} \cos\frac{n\pi y}{b}$$

an und entsprechend φ_2; die Wellenlänge aber ist durch die Formel

(54) $$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = k^2 = \pi^2\left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}\right)$$

gegeben. Ist nur ein Glied dieser Doppelsumme vorhanden, und zwar dasjenige, welches den Werten $m = 1$, $n = 0$ entspricht, so wird

(55) $$k = \frac{\pi}{a} \quad , \qquad \text{also} \qquad \lambda = 2a \quad ,$$

die Wellen sind also geradlinig und schreiten parallel der längeren Kante fort; es ist aber nur eine halbe Welle ausgebildet. Entsprechendes gilt für $m = 0$, $n = 1$, wo die Wellen der längeren Kante parallel sind und der kürzeren parallel fortschreiten. Bleibt eine der beiden Zahlen null, während die andere die Werte 2, 3 . . . annimmt, so erhält man entsprechend kürzere Wellen, aber immer noch gerade. Wenn dagegen m und n von null verschieden sind, setzt sich φ_1 aus mindestens zwei Gliedern zusammen, die ein kompliziertes Übereinanderlagerungssystem von Wellen darstellen.

Ist der Teich kreisförmig, so führt man Polarkoordinaten $x = r\cos\vartheta$, $y = r\sin\vartheta$ ein, die Gleichung (53) nimmt entsprechende Form an, die Abhängigkeit vom Polarwinkel ist trigonometrischen Charakters, die vom Radiusvektor läßt sich durch Besselsche Funktionen in der bekannten Weise ausdrücken. Am einfachsten ist der Fall, wo die Bewegung vom Polarwinkel unabhängig, also symmetrisch um das Zentrum ist — das z. B. als Erregungspunkt gedacht werden kann —; hier werden die Wellenkämme Kreise, und die größten möglichen Wellenlängen sind, wenn a der Radius ist:

$$\lambda_1 = 1{,}64\,a \quad ; \qquad \lambda_2 = 0{,}89\,a \quad ; \qquad \lambda_3 = 0{,}62\,a \ldots$$

2. Theorie stehender Schwingungen.

Stehende Schwingungen von Flüssigkeiten. Die zuletzt betrachteten Fälle leiten unmittelbar über von den fortschreitenden zu den stehenden Schwingungen der Flüssigkeiten. Denn die gewöhnliche Art, wie diese letzteren zustande kommen, ist die Reflexion fortschreitender Wellen an festen Wänden. Der einfachste Fall wird natürlich der sein, wo die Bewegung wieder nur von einer horizontalen Koordinate, etwa x, abhängt, die Tiefe überall die gleiche, die Querausdehnung unbegrenzt und die Längsausdehnung durch eine oder auch gleich durch zwei parallele Wände im Abstand l voneinander begrenzt ist. Stehende Wellen können sich in diesem Falle offenbar immer dann ausbilden, wenn die Wellenlänge gleich einem ganzen Bruchteil von $2l$, wenn also kl/π eine ganze Zahl ist; Wellen anderer Länge werden durch die Reflexion in Verwirrung geraten und rasch aufhören; aus einem ganzen System superponierter fortschreitender Wellen verschiedener Länge, wie sie früher betrachtet wurden, werden also die durch die obige Beziehung charakterisierten allein beständig bleiben. Damit der stehende Charakter der Wellen vollkommen sei, muß die

Reflexion ohne Verlust erfolgen; es scheint, daß das meist sehr nahezu der Fall ist. Die stehende Natur der Bewegung gibt auch ohne Rechnung schon Anhaltspunkte für die Bahnen der Teilchen: aus den Kreisbahnen bei der GERSTNERschen Welle z. B. werden hier notgedrungen gerade Linien, und zwar in den Schwingungsbäuchen der Welle vertikale, in den Knoten horizontale, in den zwischenliegenden Punkten schräge gerade Linien. Die Periode hängt von l und h ab, bei relativ geringer Tiefe ist sie

$$(56) \qquad T = \frac{2\,l}{\sqrt{g\,h}} \quad ,$$

genauer ist die MERIANsche Formel

$$(57) \qquad T = 2\sqrt{\frac{\pi\,l}{g}\,\mathrm{ctghyp}\,\frac{\pi\,h}{l}} \quad .$$

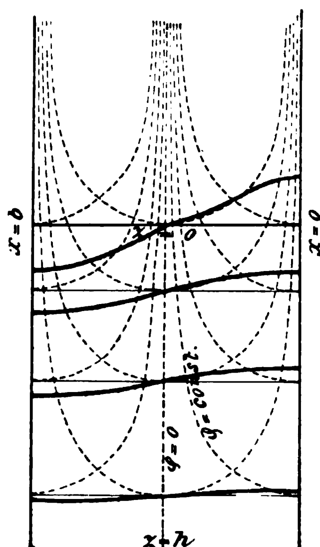
Für den rechteckigen Trog (ST. VENANT) ergibt sich, wenn n der Parameter ist, allgemein (z vertikal vom Spiegel aus, x quer)

$$(58) \quad \varphi = \Sigma\left(A_n \cos\frac{t}{T_n}\,2\pi + B_n \sin\frac{t}{T_n}\,2\pi\right)\left(e^{\frac{n(h-y)}{b}\pi} + e^{\frac{-n(h-y)}{b}\pi}\right)\cos\frac{n\,x}{b}\pi \quad ,$$

wo h und b Tiefe und Breite des Troges, T_n die Schwingungsdauer und die A und B Koeffizienten sind, die sich als FOURIERsche Integrale aus dem gegebenen Anfangszustand bestimmen. Für $n = 1$ und $A_1 = 0$ erhält man den Wert von φ für die Grundschwingung

$$(59) \qquad \varphi_1 = C \sin\frac{t}{T}\,2\pi\left(e^{\frac{h-y}{b}\pi} + e^{-\frac{h-y}{b}\pi}\right)\cos\frac{x}{b}\pi \quad ,$$

und hieraus die Erhebung, also auch die Gestalt der Oberfläche nach der Formel $\frac{1}{g}\,\frac{\partial\varphi}{\partial t}$. In Figur 387 sind die Wellen-, Niveau- und Stromlinien zu irgend einer Zeit dargestellt.



Figur 387.

Gewisse Formen der stehenden Wellen werden als Clapotis oder Plätscherwelle bezeichnet. Eine genaue Lösung für einen solchen Fall hat GUYOU gegeben; es zeigt sich dabei, daß jedes Teilchen auf einer Geraden schwingt, die ihrerseits lotrecht auf und ab geht, so daß eine Parabel mit vertikaler Achse entsteht. Die Gestalt der Plätscherwelle ist dabei immer noch von unendlicher Mannigfaltigkeit, da zwar hier nicht mehr, wie bei der fortschreitenden, ein FOURIERsches Integral, wohl aber noch eine FOURIERsche Reihe in Betracht kommt.

Den Fall, daß die Bewegung immer noch eindimensional sei, der Boden aber nicht mehr aus einer horizontalen Ebene bestehe, die Wassertiefe also nicht einheitlich sei, hat u. a. KIRCHHOFF behandelt; er beschränkt sich auf kleine Schwingungen und betrachtet zunächst Böden, die in schiefer Ebene unter dem Winkel α ansteigen. Die Rechnung ergibt, daß die Bedingungen nur erfüllbar sind, wenn $\alpha = \pi/m$ und m eine gerade Zahl ist; in den drei einfachsten Fällen nimmt, wenn der Anfangspunkt in die Ecke ($x = 0$) der Oberfläche ($y = 0$) gelegt wird,

n die Schwingungszahl und $a = n^2 \pi^2 / g$ ist, das Geschwindigkeitspotential, vom Zeitfaktor abgesehen, die folgenden Werte an:

(60)

für $m = 2$ (Neigung 90^0):

$$\varphi = e^{-ay} \cos ax \quad ,$$

für $m = 4$ (Neigung 45^0):

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-ay} (\cos ax - \sin ax) + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-ax} (\cos ay - \sin ay) \quad ,$$

für $m = 6$ Neigung 30^0):

$$\varphi = e^{-ax} \sin ax + \sqrt{3} \cdot e^{-\frac{1}{2} a (y + x\sqrt{3})} \cos \left(\frac{a}{2} y \sqrt{3} - x \right) - e^{\frac{1}{2} a (y - x\sqrt{3})} \sin \frac{a}{2} (y\sqrt{3} + x) \quad .$$

Soweit ist also nur eine einzige schräge Wand vorhanden; entwickelt man aber die Exponentialfunktion des zweiten Falles in eine Reihe und beschränkt sich auf die ersten Glieder, so kann man es erreichen, daß das Geschwindigkeitspotential algebraisch wird, nämlich

$$\varphi = 1 - a(y + x) + a^2 yx \quad , \tag{61}$$

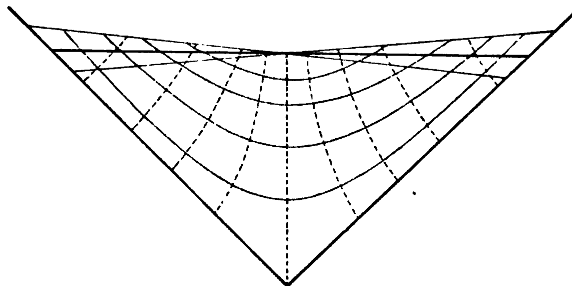
zugleich werden dann aber die Stromlinien

$$a(y - x) - \frac{a^2}{2}(y^2 - x^2) = \text{const} \quad , \tag{62}$$

und zu diesen gehört nicht nur die Gerade $y = x$, sondern auch noch die zweite Gerade $y = -x + 2/a$, man kann also beide zu festen Wänden machen und erhält einen prismatischen Trog mit der größten Tiefe $h = 1/a$ in der Mitte und zwei unter 45^0 beiderseits ansteigenden Wänden. Die freie Oberfläche bleibt stets eine Ebene, die sich nur abwechselnd nach beiden Seiten neigt, die Schwingungsdauer ist

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{h}{g}} \quad , \tag{63}$$

d. h. gleich der eines einfachen Pendels, dessen Länge gleich der größten Wassertiefe ist, und die inneren Flüssigkeitsteilchen bewegen sich in den gleichseitigen Hyperbeln, deren Asymptoten die Gefäßwände bilden; man vergleiche hierzu Figur 388. — Übrigens ist diese Bewegung nur die einfachste von vielen in diesem Gefäß möglichen; auch die anderen lassen sich theoretisch verfolgen, und es ergeben sich für jene Grundschwingung und diese höheren Schwingungen folgende relativen Schwingungszahlen und Lagen der Knoten und Bäuche, letztere ausgedrückt in dem Werte von $1 - x/h$, d. h. von der Mitte nach beiden Seiten gemessen; alle diese Zahlen sind, wie man sieht, irrational, auch bleibt natürlich der Spiegel bei den höheren Schwingungen nicht mehr eben:



Figur 388.

Schwingungszahl	1	1,5243	1,9824	2,3448	2,6586	2,9393	3,1953
Knoten . . .	0	0,55170	0 0,73580	0,28838 0,81111	0 0,44644 0,85310		
Bäuche . . .		0	0,38325	0 0,56000	0,22263 0,65776		

Auch für einen Trog, dessen Böschungen unter 30^0 gegen die Horizontale geneigt sind, läßt sich die Rechnung durchführen; bei der Grundschwingung verwandelt sich hier der Spiegel in einen parabolischen Zylinder. — Man vergleiche hierzu auch eine Abhandlung von GREENHILL, der die Aufgabe etwas anders behandelt hat.

Unter den Fällen stehender Wellen, die von beiden Horizontalkomponenten abhängen, ist der des kreiszylindrischen Gefäßes am wichtigsten; er ist namentlich von POISSON, OSTROGRADSKY, Lord RAYLEIGH und KOLÁČEK untersucht und von den beiden Letztgenannten bis zu einem gewissen Grade vollständig gelöst worden. Das Geschwindigkeitspotential hängt hier von der Zeit und dem Polarwinkel trigonometrisch, von der Tiefenkoordinate exponentiellhyperbolisch, von dem Radiusvektor aber nach Art BESSELscher Funktionen ab; fällt der Einfluß des Polarwinkels wegen radialer Symmetrie weg, so erhält man Kreiswellen, deren Radien aus den Tabellen über BESSELsche Funktionen berechnet werden können. Von einzelnen Resultaten sei noch dieses angeführt, daß sich die Quadrate der Schwingungszahlen bei großer Tiefe zweier Gefäße umgekehrt wie die Durchmesser verhalten, bei geringer Tiefe dagegen umgekehrt wie die Quadrate der Durchmesser und direkt wie die Tiefen.

Für rechteckiges Gefäß ist die Formulierung bereits oben gegeben; für die Möglichkeit der Bildung und Erhaltung stehender Wellen ist das zahlentheoretische Verhältnis der beiden Seiten maßgebend; es kann aber darauf nicht weiter eingegangen und es muß auf die Literatur, namentlich auch auf eine Abhandlung von LECHAT (s. auch w. u.) verwiesen werden. — Für einen horizontalen Zylinder, den die Flüssigkeit zur Hälfte erfüllt, ergibt sich in erster Annäherung $1/T = 1,1699\sqrt{g/r}$, in zweiter $1,1644\sqrt{g/r}$, also bis auf $^1/_{1000}$ exakt; man sehe hierzu eine Arbeit von Lord RAYLEIGH (1899).

Ein für die Schiffstheorie wichtiges, aber auch an sich interessantes Problem hat W. THOMSON behandelt, nämlich die stationären Wellen, die bei der gleichförmigen Strömung einer Flüssigkeit in einem rechteckigen Kanal entstehen, sobald eine flache, sanfte Schwelle am Grunde passiert werden muß. Neuerdings hat EKMAN auch die Erweiterung für dreidimensionale Bewegung geliefert und die Resultate durch Zeichnungen veranschaulicht; ein Auszug aus der Rechnung ist indessen nicht tunlich.[1]

[1] Literatur zur Wellentheorie (Auswahl, alphabetisch geordnet): G. B. AIRY, Enz. Metr. 1845, Art. Tides and waves. — ALLIAUME, Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wellen mit Rücksicht auf Oberflächenspannung (C. R. **143.** 30. 1906). — E. BENDER, Inaug.-Diss. Kiel 1885. — A. BOULANGER, Einzelwelle (C. R. **141.** 1001. 1905). — J. BOUSSINESQ, Einzelwelle [LIOUVILLEs Journ. (2) **17.** 55. 1872; **18.** 47. 1873; C. R. **94.** 71. 127. 1882]; Druckverminderung in wogender Flüssigkeit (C. R. **114.** 937. 1892); Form der Wogen (C. R. **120.** 1240. 1310; **121.** 15. 1895). — P. DU BOYS, Stehende Wellen in Seen (C. R. **112.** 1202. 1891). — G. BRYAN, Proc. Roy. Soc. **45.** 42. 1888. — W. BURNSIDE, Tiefseewellen aus Anfangsstörung, mit Anwendung auf die Krakatoawelle (Proc. Lond. math. Soc. **20.** 22. 1888); Heterogene Flüssigkeit (Proc. Lond. math. Soc. **20.** 392. 1889). — J. E. COUVÉE, Gruppengeschwindigkeit (Inaug.-Diss. Delfft 1887). — P. DUHEM, Wellen höherer Ordnung (C. R. **131.** 1171; **132.** 393. 607. 1303. 1901; **137.** 237. 1903). — EARNSHAW, Trans. Roy. Soc. 1860. — V. W. EKMAN, Stationäre Wellen u. s. w. (Ark. f. Mat. Fys. **3.** Nr. 2. 1906); Fortschreitende Wellen, erzeugt durch eine gegebene Druckverteilung (ibid. Nr. 11. 1907). — J. VAN DER FEEN, Allgemeine Übersicht der Wellentheorie (Inaug.-Diss. Leiden 1889). — F. J. v. GERSTNER, Theorie der Wellen. Prag 1804 [GILBERTS Ann. (2) **2.** 412. 1809]. —

3. Gravitierende Flüssigkeiten.

Gravitierende Ellipsoide. Ein seiner eigenen Schwere unterworfener Körper kann entweder eine Gleichgewichtsgestalt annehmen, bei der er ruht oder auch gleichförmig rotiert — man vergleiche die in der Hydrostatik (p. 914 ff.) gegebenen Entwickelungen über das MACLAURINsche und das JACOBIsche Ellipsoid — oder er führt periodische Bewegungen und damit periodische Änderungen seiner Gestalt und seines Volumens aus. Für den Fall eines Ellipsoids, das immer ein Ellipsoid bleibt, ist dieses Problem zuerst von DIRICHLET behandelt nnd dann von mehreren Autoren, namentlich von RIEMANN, GREENHILL, BASSET fortgeführt worden; es wurden dabei teils die EULERschen, teils die LAGRANGEschen Gleichungen benutzt. DIRICHLET setzte, wenn $a \cdot b \cdot c$ die anfänglichen, x, y, z die späteren Koordinaten eines Teilchens sind,

$$x = \alpha_1 a + \beta_1 b + \gamma_1 c\,, \quad y = \alpha_2 a + \beta_2 b + \gamma_2 c\,, \quad z = \alpha_3 a + \beta_3 b + \gamma_3 c\,, \tag{64}$$

also diese gleich linearen Funktionen jener und zeigte, daß damit den Bedingungen genügt werden kann; die Integration ist aber allgemein ebenso kompliziert wie bei dem allgemeinen Problem der Rotation (p. 341 ff.), und es bleibt auch hier selbst nach der RIEMANNschen Umformung noch ein System siebenter Ordnung übrig.

G. GREEN, Trans. Cambr. Phil. Soc. **6.** 457. 1837; **7.** 87. 1839. — A. G. GREENHILL, Proc. Cambr. phil. Soc. **3.** 1879; **4.** 1880; Übersicht der ganzen Theorie (Am. Journ. of math. **9.** 62. 1887). — GUYOU, C. R. **117.** 722. 1893. — R. T. GWYTHER, Phil. Mag. (5) **50.** 213. 308. 349. 1900; (6) **11.** 374. 1906. — G. HAGEN, POGG. Ann. **107.** 283. 1859; Abh. Berl. Akad. d. Wiss. 1861. p. 1; 1862. p. 313. — H. v. HELMHOLTZ, Berl. Ber. 1889. p. 761; 1890. p. 853; WIED. Ann. **41.** 641. 1890; Wiss. Abh. **3.** 309. 333 (aus dem Nachlaß zsgest. von WIEN); Berl. Ber. **20.** 716. 1904. — S. HOUGH, Schwingungen einer Schale (Proc. Roy. Soc. **57.** 299. 1895); Dämpfung der Wellen (Proc. Lond. math. Soc. **28.** 264. 1897). — P. KELLAND, Trans. Edinb. Soc. **14** u. **15.** 1839 u. 1840. — Lord KELVIN (W. THOMSON), Phil. Mag. (4) **42.** 368. 1871; (5) **23.** 113. 1887; Stehende Wellen [ibid. (5) **22** u. **23.** 1886/87]; Allgem. Lösung [Phil. Mag. (6) **7.** 609. 1904]; Bewegungszustand hinten und vorn bei Tiefseewellen (ibid. **8.** 454. 1904); Tiefsee-Schiffswellen (ibid. **9.** 733. 1905 u. Januar 1906). — G. KIRCHHOFF, Berl. Ber. 1879; Ges. Abh. p. 428. — F. KOLÁČEK, Kapillarwellen (WIED. Ann. **5.** 425. 1878); Stehende Schwingungen im Zylinder (Arch. mat. y fys. 1879). — D. J. KORTEWEG u. G. DE VRIES, Knoidaler Typus u. s. w. [Phil. Mag. (5) **39.** 422. 1895]. — CH. LAGRANGE, Mém. Acad. Berl. (2) **12.** 1781. — H. LAMB, Einleitung in die Hydrodynamik, Kapitel 8; Gruppengeschwindigkeit (Manch. Mem. **44.** 1900); Wellen in tiefem Wasser, neue, elegante Darstellung [Proc. Lond. math. Soc. (2) **25.** 371. 1905]. — A. E. H. LOVE, Heterogene Flüssigkeiten (Proc. Lond. math. Soc. **22.** 1891). — J. MAC COWAN, Einzelwelle [Phil. Mag. (5) **32.** 45. 1891]; Lange Wellen [ibid. (5) **33.** 250. 1892; **38.** 351. 1894]. — MACDONALD, Kanäle und schräge Wände (Proc. Lond. math. Soc. **25** u. **27.** 1896). — J. H. MICHELL, Scharfe Kämme [Phil. Mag. (5) **36.** 430. 1893]; Schiffswellen [ibid. (5) **45.** 1898]. — M. MÖLLER, Windeinfluß, Strömung (Rep. d. Physik **22.** 249. 1886); Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Festschrift Techn. Hochschule Braunschweig 1897). — M. A. OSTROGRADSKY, Stehende Schwellen im Zylinder (Mém. Sav. étr. Paris **3.** 1832). — H. POINCARÉ, Journ. de math. (5) **2.** 1896. — S. D. POISSON, Ann. de Gergonne **19.** 1828. — G. POISSON, Wellen in Flußläufen (C. R. **128.** 42. 1899). — W. J. M. RANKINE, Trans. Roy. Soc. **153.** 1863. I. 227; Proc. Roy. Soc. 1868. — Lord RAYLEIGH, Wellentheorie [Phil. Mag. (5) **1.** 257. 1876; Papers **1.** 251]; Gruppengeschwindigkeit (Proc. Lond. math. Soc. **9.** 21. 1877); Theorie des Schalles (Papers **1.** 322); Heterogene Flüssigkeit (Proc. Lond. math. Soc. **14.** 1883; **15.** 1884; Papers **2.** 200. 258); Wellen im Kanal von kreisförmigem Querschnitt [Phil. Mag. (5) **47.** 566. 1899]; Angenähert einfache Welle [Phil. Mag. (5) **50.** 135. 1900]; Schwellen einer rechteckigen Schicht [Phil. Mag. (6) **5.** 293. 1903]. — O. REYNOLDS, Nat. **16.** 343. 1877. — O. RIESS, Rep. d. Phys. **26.** 133. 1890 (Übersicht über die ältere Literatur). — ROBERTSON, Einzelwelle [Phil. Mag. (3) **37**; (4) **1** u. **5.** 1850]. — M. P. RUDZKI, Math. Ann. **50.** 269. 1897. — F. H. SCHULZ, Rep. d. Physik **22.** 601. 1886. — G. G. STOKES, Trans. Cambr. phil. Soc. **8.** 441. 1847; Cambr. and Dubl. math. Journ. **4.** 219. 1849; Papers **1.** 197; **2.** 221; Einzelwelle [Phil. Mag. (5) **32.** 314. 1891]. — B. DE ST.-VENANT u. A. FLAMANT, Übers. über die Theorien (Ann. ponts et chauss. 1887/88). — W. VOIGT, Gött. Nachr. 1891. p. 37; 1892. p. 490. — VON DER MÜHLL, Stehende Schwellen nach MERIAN (1828) (Math. Ann. **27.** 575. 1886). — W. WIEN, Berl. Ber. 1894. p. 509; 1895. p. 343; WIED. Ann. **56.** 100. 1895; **58.** 729. 1896; Lehrbuch der Hydrodynamik, Kap. 5.

Der einfachste Fall ist offenbar der, wo Symmetrie um eine Achse — es sei die z-Achse — herrscht, das Ellipsoid also ein Rotationsellipsoid mit der Hauptachse C und der äquatorialen Halbachse $A = B$ ist; es findet alsdann auch Symmetrie der Bewegung um die Achse statt, diese Bewegung besteht daher teils aus einer Rotation um die Achse, teils in Änderungen des Verhältnisses der beiden Halbachsen. Findet keine Rotation statt, so ist der Fall am einfachsten, daß anfangs keine Bewegung stattfindet, also $d\gamma_3/dt = 0$ ist; man tut dann gut, zur Abkürzung die Größe ε und die Funktion $F(\varepsilon)$:

$$(65)\qquad \varepsilon = \frac{C\gamma_3}{\sqrt[3]{A^2 C}}\,, \qquad F(\varepsilon) = \int_0^\infty \frac{d\sigma}{(1+\varepsilon\sigma)\sqrt{1+\frac{\sigma}{\varepsilon^2}}}$$

einzuführen, so daß also auch $(d\varepsilon/dt)_0 = 0$ ist. Der einfachste Unterfall ist der, wo $(\gamma_3)_0 = 1$, also die z-Achse die Symmetrieachse ist; es ist dann

$$(66)\qquad \varepsilon_0 = \frac{C}{\sqrt[3]{A^2 C}}\,.$$

Für anfängliche Kugelgestalt wird sogar $\varepsilon_0 = 1$, die Funktion F, die nur wachsen kann, hat von vornherein ihren Maximalwert, und folglich bleibt ε immer eins, die Kugel also immer eine Kugel. Ist $\varepsilon_0 < 1$, so ist $A > C$, ε durchläuft periodisch alle Werte von ε_0 bis ε_1, wo ε_1 die zweite Wurzel der Gleichung $F(\varepsilon) = F(\varepsilon_0)$ und > 1 ist; man erhält also Schwingungen, bei denen die Flüssigkeit abwechselnd die Gestalt eines abgeplatteten und eines verlängerten Rotationsellipsoids annimmt. Dieselbe Bewegung resultiert auch noch, wenn zwar Anfangsbewegung vorhanden ist, aber die Bedingung

$$(67)\qquad \left(1 + \frac{1}{2\varepsilon^3}\right)\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)^2 < 4\pi F(\varepsilon)$$

noch erfüllt ist. Ist dagegen die linke Seite größer als die rechte, so wird sich, je nachdem $d\varepsilon/dt$ positiv oder negativ ist, das Ellipsoid immer mehr verlängern oder immer stärker abplatten. — Findet anfangs Rotation statt, so bleibt sie immer bestehen, die Gestalt aber wird immer dieselbe bleiben (MACLAURINsches abgeplattetes Rotationsellipsoid) oder, wenn die Drehungsgeschwindigkeit zu groß für die Stabilität dieser Figur ist, wird das Ellipsoid sich mit der Zeit immer mehr abplatten.

Für das dreiachsige Ellipsoid wird die Untersuchung sehr kompliziert, da hier außer der Rotation um eine veränderliche Achse Pulsationen in drei verschiedenen Richtungen in Betracht kommen. Für die Spezialfälle des Sphäroids und des elliptischen Zylinders lassen sich jedoch alle Integrale aufstellen und die Bewegung durch Quadraturen bestimmen; man vergleiche hierzu, außer RIEMANN, auch LIPSCHITZ und LOVE. Relativ einfach sind noch die stationären Bewegungen des Ellipsoids; bei ihnen bleiben die Längen der Hauptachsen, ihre Winkelgeschwindigkeit und die Verteilung der Drehgeschwindigkeit im Innern der Flüssigkeit konstant; auch muß die Achse der resultierenden Drehung der Hauptachsen in die Achse der Drehung der Flüssigkeit als solcher fallen; es gibt aber Fälle verschiedener Art: solche, wo jene Achsen mit einer Hauptachse zusammenfallen und solche, wo sie nur in die Ebene zweier Hauptachsen fallen. Zu den Fällen erster Art gehört nicht nur das wie starr sich bewegende JACOBIsche Ellipsoid, sondern auch das DEDEKINDsche Ellipsoid, das dieselbe Form, aber eine ruhende Oberfläche und eine nach innen zunehmende Bewegung der Teile hat.

Die Differentialgleichungen des rotierenden Ellipsoids hat zuerst POINCARÉ aufgestellt und gezeigt, daß sie durch eine Reihe gewisser LAMÉscher Funktionen befriedigt werden; bestimmte Schlüsse auf die Natur der entstehenden Wellen lassen sich aber, wie es scheint, nicht allgemein ziehen. Für das Rotationsellipsoid hat indessen BRYAN die Lösung durch tesserale oder zonale Kugelfunktionen bewirkt, die möglichen Wellen sowie die Frage ihrer Stabilität untersucht und das Verhältnis ihrer Schwingungsdauer zur Periode der Rotation bestimmt. Auch für einen rotierenden Zylinder hat BRYAN die Wellen diskutiert und an der Hand dieses Falles die Unterscheidung illustriert, die zwischen gewöhnlicher und säkularer Stabilität zu machen ist. Weitere hierher gehörige Arbeiten rühren von LOVE und HOUGH[1] her; es ist aber unmöglich, auf alledas näher einzugehen.

Schwingungen einer flüssigen Decke einer festen Kugel. Dieses Problem ist zuerst von THOMSON, neuerdings wiederholt, so von BENDER behandelt worden. Die Flüssigkeit soll die Kraftwirkung K nach dem Zentrum der festen Kugel erfahren und überall gleich tief sein; sie stehe unter konstantem Drucke und weiche stets nur wenig von der Kugelgestalt ab; Reibung und Wirbel seien ausgeschlossen. Die verschiedenen möglichen Schwingungsdauern sind in der Formel (a und b die Radien der festen und der flüssigen Kugel):

$$T_n = \frac{2\pi}{\sqrt{K}} \sqrt{\frac{b\left\{n+1+n\left(\frac{a}{b}\right)^{2n+1}\right\}}{n(n+1)\left\{1-\left(\frac{a}{b}\right)^{2n+1}\right\}}} \tag{68}$$

enthalten; abgesehen von dem Faktor $1/\sqrt{K}$ wird hiernach für

$n =$	1	2	3	4	5
$T_n =$	9,7916	6,4499	5,1654	4,4507	3,9756 ;

je seichter, bei gleichem Kerne, die Flüssigkeitsschicht angenommen wird, desto größer wird die Periode; einer unendlich dünnen Schicht entspricht eine unendlich lange Schwingungsdauer.

Am einfachsten ist, da die Schwingung nur in Radialrichtung nicht in Betracht kommt, die Schwingung nach zwei Koordinaten, also in Meridianebenen. Für $n = 1$ (Grundschwingung) erhält man zwei Halbkugeln von entgegengesetzter Phase, alle Teilchen schwingen geradlinig, die in der Achse axial, die im Äquator nach dem Meridian, und zwar nach der Tiefe zu immer schwächer; die gesamte Bewegung besteht in einem Drängen der Flüssigkeit abwechselnd nach dem einen und nach dem anderen Pole. Bei $n = 2$ (erste Oberschwingung) hebt und senkt sich die Flüssigkeit auf beiden Polen in gleicher Phase, die Äquatorteilchen schwingen hier ebenfalls radial, aber nur mit der Viertelgeschwindigkeit wie jene. — Komplizierter ist die Untersuchung der von allen drei Richtungen abhängigen Bewegung, und am kompliziertesten die Bewegung, die man erhält, wenn man auch noch die verschiedenen n-Werten entsprechenden Elementarbewegungen superponiert.

Bisher wurde die Dichte der Flüssigkeit, ϱ, klein angenommen gegen die des festen Kernes, σ; sind sie endlich, aber verschieden, so kommt unter der Wurzel im Nenner noch der Faktor

$$\left\{1 - \frac{3}{2n+1}\,\frac{\varrho\, b^3}{\sigma a^3 + \varrho(b^3 - a^3)}\right\}$$

[1] HOUGH behandelt die freien Schwingungen einer Flüssigkeit innerhalb einer festen ellipsoidischen rotierenden Schale, um zu prüfen, ob sich so die Variation der Breite der Erdorte, die festgestellt wurde, erklären lasse; die Differenzen werden aber im Gegenteil noch größer; die Idee des flüssigen Erdinnern findet also keine Stütze.

hinzu; für Fälle, wo b nicht viel größer als a ist, macht diese Korrektion gerade den Bruchteil ϱ/σ für die Grundschwingung und entsprechend weniger für die Oberschwingungen aus, z. B. für $\varrho = 1$, $\sigma = 5{,}5$ (Wasser und Erde) für die Grundschwingung 18, für die erste Oberschwingung 11%, u. s. w. aus. Für $\varrho = \sigma$ wird die Periode unendlich, die Kugel ist an sich im Gleichgewicht; für $\varrho > \sigma$ wird T imaginär, stabiles Gleichgewicht ist auch mit Schwingungen nicht möglich, alles Wasser würde sich auf einer Seite ansammeln.

Für $a = 0$ kommt man auf die reinflüssige, gravitierende Kugel zurück; man erhält hier die Formel

$$T_n = 2\pi \sqrt{\frac{b}{g}\,\frac{2n+1}{2n(n-1)}}\,, \tag{69}$$

also, bei gegebener Dichte, eine von der Größe der Kugel unabhängige Schwingungsdauer, z. B. für $\sigma/\varrho = 5{,}5$ und $n = 1$ eine Periode von $94\,^1/_2$ Minuten.

Schließlich kann man diesem Gravitationsfall den Fall des Tropfens mit Oberflächenspannung α gegenüberstellen, bei dem die Schwere vernachlässigt werden darf; seine Schwingungsdauer ergibt sich nach Lord RAYLEIGH zu:

$$T_n = \sqrt{\frac{n(n-1)(n+2)\alpha}{\varrho\, a^3}}\,.\tag{70}$$ [1]

4. Experimente und Beobachtungen.

Methoden. Daß die Wellenbewegung der Flüssigkeiten schon frühzeitig und seitdem sehr vielfach beobachtet worden ist, kann bei der Auffälligkeit, Mannigfaltigkeit und Wichtigkeit des Phänomens nicht wundernehmen. Zu unterscheiden sind dabei künstliche Experimente mit besonders hergerichteten Apparaten einerseits und Beobachtungen in der Natur andererseits; ferner Untersuchungen über fortschreitende Wellen einerseits und stehende andererseits; endlich Studien, die lange Wellen und solche, die Kräuselwellen betreffen. Es muß hier genügen, eine kurze Übersicht über die wichtigsten Arbeiten und ihre Ergebnisse zu liefern.

Lange Wellen. Wenn man von den Alten absieht, ist es LIONARDO DA VINCI gewesen, der zuerst mit Bewußtsein die wissenschaftliche Wellenlehre gefördert hat. Die ersten messenden Versuche stellte BIDONE an; seine Methode — Eintauchen und Herausziehen eines Zylinders — konnte aber wegen der Adhäsion keine reinen Erscheinungen geben. Klassisch sind die berühmten Versuche der Gebrüder WEBER. Sie bedienten sich der Wellenrinne, eines parallepipedischen Troges, erzeugten die Wellen durch Tropfen oder durch Heraussaugen bezw. Herabfallenlassen von Wasser mittels einer Röhre und fixierten die Wellen auf einer eingesetzten matten Glasplatte mit Hilfe von feinen, auf die Flüssigkeit gebrachten Pulvern, z. B. Mehl oder Bernsteinpulver. Je nachdem man die Erzeugung nur an einem oder an beiden Enden vornahm, konnte man fortschreitende oder stehende Wellen erzeugen, ihre Interferenzen beobachten u. s. w., wobei sich die bekannten elementaren Gesetze ergaben. Um die Wellenform festzustellen, wurde die Glastafel in geeignetem Moment und Tempo herausgezogen, wobei sich der vordere oder hintere Abhang des Wellenberges abbildet; auch die Bahnen der Teilchen lassen sich durch die suspendierten Körperchen beobachten. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit erwies sich als abhängig von Länge

[1] P. LEJEUNE-DIRICHLET, Gött. Abh. **8.** 1860; CRELLES Journ. **58.** — B. RIEMANN, Gött. Abh. **9.** 1861. — R. DEDEKIND, CRELLES Journ. **58.** 1860. — E. BENDER, Inaug.-Diss. Kiel 1885. — W. THOMSON, Trans. Roy. Soc. **153.** 1863; Papers **3.** 384. — Lord RAYLEIGH, Tropfen (Proc. Roy. Soc. **29.** 1879; Papers **1.** 377). — H. LAMB, Einleitung in die Hydrodynamik. — W. WIEN, Lehrbuch u. s. w.

und Höhe[1] der Wellen, die Höhe nimmt beim Fortschreiten zugunsten der Länge und Breite ab; bei der Durchkreuzung von Wellen vereinigen sich die Berge und Täler zu solchen größerer Höhe, die sich aber sofort wieder in die alten spalten und in der alten Richtung fortschreiten, wenn auch mit einem kleinen Zeitverlust; bei der Reflexion wird die Lage der Welle umgekehrt; in einem elliptischen Gefäß werden Wellen, die durch Fallenlassen von Tropfen in den einen Brennpunkt erzeugt werden, in den anderen Brennpunkt reflektiert; bei dem Durchgang durch Öffnungen entstehen hyperbolische Interferenzstreifen u. s. w.

Die WEBERschen Experimente sind später und bis in die neueste Zeit häufig wiederholt und ergänzt worden; beispielsweise sei die Arbeit von BAKER zitiert; der Trog, dessen Boden weiß gestrichen ist, wird mit Wasser gefüllt, das mit Tinte schwach gefärbt wird; ein ebenflächiger Holzklotz liefert durch Eintauchen ebene Wellen, ein konvexer bezw. konkaver gibt divergente bezw. konvergente Wellen; ein in der Mitte eingetauchter kreisrunder Becher gibt Kreiswellen; legt man eine Glasplatte von rechteckiger, dreieckiger, Kreis- oder Linsenform in das Wasser, so erhält man die verschiedenen Brechungserscheinungen; auch die Beugung am Rande ist leicht zu demonstrieren.

Insbesondere aber sind die Studien anzuführen, die MAREY nach seinem fein ausgearbeiteten chromophotographischen Verfahren auch auf diesem Gebiete durchgeführt hat. Das Wasser ist in einem elliptisch-ringförmigen Kanal enthalten, dessen Wände auf einem Teile der Längsseiten eben und aus Glasplatten gebildet sind; dahinter ist eine schwarze Samtfläche ausgebreitet, davor ein bis zum Objektiv des photographischen Apparats reichender Sack gebildet. Da das Licht von unten kommt, sieht man im Apparat infolge totaler Reflexion nur die feine Randlinie der Flüssigkeit; die Vorgänge im Innern erhält man mit Hilfe kleiner in ihm schwebender, versilberter Wachs- bezw. Harzkügelchen; eine auf dem Photogramm mit erscheinende Skala liefert den Maßstab für die Wellen. Bei den fortschreitenden Wellen erkennt man die Geschwindigkeit und die Formänderung; leider tritt der vordere Abhang der Wellen meist nur schwach hervor. Bei der Plätscherwelle erhält man ein an die mit Knoten schwingende Saite erinnerndes Bild. Die schwebenden Kügelchen erscheinen als Linien, und zwar unter den Bäuchen als vertikale, zu beiden Seiten als geneigte, unter den Knoten sowie in der Tiefe als horizontale Linien. Bei kurzen Wellen bilden diese Linien kettenartige Kurven und bestätigen so die Trochoidentheorie. Bei den fortschreitenden Wellen bilden die Kügelchen obere Ellipsenhälften, die nach der Tiefe immer flacher werden und schließlich in gerade Linien übergehen (vgl. hierzu die obige Theorie von GUYOU). Der Abhandlung sind Reproduktionen der Photogramme beigegeben.

Eine interessante Untersuchung über den Druck von fortschreitenden Wellen auf hindernde Wände hat KAPZOW, angeregt durch theoretische Betrachtungen von Lord RAYLEIGH, auf Veranlassung von LEBEDEW durchgeführt; es wurde einerseits die Energie der Wellen, andererseits der Druck auf die pendelartig aufgehängte Wand aus der erlittenen Ablenkung bestimmt, wobei es sich notwendig machte, die Wand geneigt zu wählen, da sonst Reflexion und Bildung stehender Wellen störend eintrat. Es ergab sich, in Übereinstimmung mit der Theorie, daß der Druck gleich der Hälfte der Flächenenergie ist.[2]

Das Phänomen der Einzelwelle ist zuerst von SCOTT RUSSELL und seitdem wiederholt experimentell studiert worden.

Stehende Schwingungen in Gefäßen. Auch diese sind schon von den Brüdern WEBER, mit Rücksicht auf die Theorie aber u. A. von KIRCHHOFF und

[1] In den experimentellen Arbeiten wird vielfach die Wellenlänge als Wellenbreite bezeichnet und der Ausdruck Wellenlänge alsdann für die ausgebildete Länge der Wellenkämme benutzt. — [2] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (6) **3**. 338. 1902. — N. KAPZOW, Ann. d. Phys. **17**. 64. 1905.

HANSEMANN, sowie von LECHAT beobachtet worden. Die Arbeit des letzteren bezieht sich auf ein rechteckiges Gefäß, operiert aber mit zu kleinen Wellen (s. u.) und führt daher in bezug auf die Schwingungsdauer zu Werten, die mit der reinen Schweretheorie nicht stimmen und nicht stimmen können. Die Versuche von KIRCHHOFF und HANSEMANN wurden zur Prüfung der Theorie des ersteren über die Schwingungen in einem prismatischen Troge angestellt. Die Schwingungen der Flüssigkeit wurden dadurch hervorgerufen und dauernd unterhalten, daß das Gefäß unter dem Einfluß elektromagnetischer Kräfte Schwingungen um seine Kante als Achse ausführte. Die Dauer dieser Schwingungen konnte innerhalb gewisser Grenzen geändert und gemessen werden; außerdem ließ sich ihre Amplitude und die — von jener natürlich verschiedene — Amplitude des Wasserspiegels messen. Das Verhältnis beider Amplituden zeigte für gewisse Werte der Schwingungsdauer stark ausgesprochene Maxima; diese Werte mußten nahe übereinstimmen mit den Perioden der Schwingungsarten ungerader Ordnungszahl, die die Theorie ergibt. Die genauere Vergleichung stößt auf die Schwierigkeit, daß die Bewegung des Gefäßes und die Reibung der Flüssigkeit berücksichtigt werden müßte. Um trotzdem brauchbare Formeln zu finden, wurde die Wassermasse ersetzt gedacht durch ein Pendel, auf das eine dämpfende Kraft einwirkt, das aber dennoch in periodischer Bewegung bleibt, weil seine Achse von einem zweiten Pendel getragen wird, dessen Schwingungen durch geeignete Kräfte gleichmäßig erhalten werden. Aus der Gleichung, die man so zwischen der Schwingungsdauer und dem Verhältnis der beiden Amplituden erhält, kann man, wenn man die in ihr vorkommenden Konstanten aus der Beobachtung bestimmt, die Schwingungsdauer ableiten, die das erste Pendel haben würde, wenn es keiner dämpfenden Kraft unterworfen und wenn seine Achse fest wäre. Ist π/n die einfache Schwingungsdauer, wird $1/n^2 = x$ und das Verhältnis der Amplituden von Wasser und Gefäß $A:B = y$ gesetzt, so lautet die gedachte Gleichung:

$$N^2 y^2 = (\alpha^2 - x)^2 + 4\beta^2 x \quad , \tag{71}$$

also die Gleichung einer Hyperbel; α, β, N sind Konstanten, und zwar ist $\alpha\pi$ die gesuchte Periode T des festen und ungedämpften Pendels. Bei einer Versuchsreihe ergab sich $\alpha = 0{,}006006$ und somit $T = 166{,}5$, was mit der Theorie sehr gut stimmt; ähnlich bei der ersten und zweiten ungeraden Oberschwingung, bei denen auch die Lage der Bäuche der Theorie leidlich entsprach.

Es sei bemerkt, daß man auch ohne besondere Vorrichtungen diese stehenden Schwingungen in Gefäßen beobachten kann; in einer Flasche z. B. ist es leicht, die ebene Grundschwingung zu erzeugen und sich davon, daß der Spiegel eben bleibt, optisch zu überzeugen; die Oberschwingungen bedürfen, um zu entstehen, gewisser Kunstgriffe, und es zeigt sich dabei auch der Einfluß der verschiedenen Gestalt verschiedener Gefäße, z. B. zylindrischer, sphärischer u. s. w.

Kräuselwellen. Die kleinen Wellen zweiter und dritter Ordnung, die dem Zusammenwirken von Schwere und Oberflächenspannung ihre Eigenschaften verdanken, und deren kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach THOMSON und KOLÁČEK rund 23 cm/sec beträgt, sind wegen des besonderen Interesses, das sie darbieten, vielfach studiert worden, namentlich von FARADAY, SCOTT RUSSELL, DECHARME, Lord RAYLEIGH, MATTHIESSEN, AHRENDT, RIESS und VINCENT; dabei sind sehr verschiedene Methoden der Erzeugung und Messung zur Anwendung gelangt. Solange die Schwere noch merklich mitwirkt, also bei den Wellen zweiter Ordnung, genügt ein Impuls, um die Erscheinung einige Zeit aufrecht zu erhalten; bei den Wellen dritter Ordnung aber ist, wie SCOTT RUSSELL auch bei Beobachtungen in der Natur festgestellt hat, dauernde Erregung nötig. Als solche wird, mit Rücksicht auf die kurze Periode, also große Schwingungszahl dieser Wellen, allgemein die akustische bezw. die elektromagnetische benutzt.

Als Erreger benutzte FARADAY eine seiner Klangplatten, auf der eine Flüssigkeitsschicht lagerte; er stellte fest, daß die Kräuselungen sich nach bestimmten geometrischen Figuren — gewöhnlich nach einem System sich rechtwinklig kreuzender Linien, ordnen, und daß die Schwingungszahl der Teilchen die Hälfte von derjenigen der Platte ist; diese letztere Tatsache wurde zum Teil bestritten, aber schließlich, zumal sie von Lord RAYLEIGH auch theoretisch begründet wurde, allseitig anerkannt. Diese, auch von Lord RAYLEIGH benutzte Methode liefert indessen für stehende Wellen wegen der starken Reibung keine brauchbaren Resultate, und die fortschreitenden Wellen, die deshalb Lord RAYLEIGH vorzog, sind mit dem Auge bezw. dem messenden Instrument zu schwer zu verfolgen. Eine andere Methode wurde von MATTHIESSEN und AHRENDT angewandt; in einem austretenden Flüssigkeitsstrahl erregt eine eingetauchte scharfe Spitze ein deutliches System feiner, stehender Wellen, die sich nach der Ausflußöffnung hin erstrecken; die Länge der Wellen ist eine Funktion der Ausflußgeschwindigkeit, und zwar muß, was sich auch bestätigt, $h\lambda = \text{const}$ sein, wo h die Druckhöhe ist. Indessen weichen die Wellenlängen von dem THOMSONschen Gesetz erheblich ab, und das erklärt sich zur Genüge aus der Verzögerung, die der Strahl in seiner Mantelfläche durch Reibung und Adhäsion erleidet, und die man auch direkt messen kann.

THOMSON selbst hat seine Formel wenigstens nach einer Seite hin in sehr interessanter Weise geprüft. Diese Formel ergibt nämlich für λ, bei gegebenem c, zwei Werte, nämlich

(72) $$\lambda = \frac{\pi c^2}{g}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\alpha}{c^4}}\right) \quad ;$$

in der Tat konnte THOMSON auf dem Sound of Mull beide Wellen beobachten, indem er eine belastete Angelschnur mit einer, 23 cm überschreitenden Geschwindigkeit durch das Wasser zog. Vorn treten die kurzen Rippungen, hinten die längeren Wellen auf; jene laufen zu beiden Seiten hyperbelähnlich nach hinten aus; sie liegen im Scheitel um so dichter und krümmen sich um so stärker, je größer die Geschwindigkeit ist; nähert diese sich ihrem Minimum, so treten sie weit auseinander und gehen fast in Gerade über, die auf der Bewegungsachse senkrecht stehen; die hinteren Teile der vorderen Rippenwellen stellen geradlinige, aber schräge Wellenzüge dar, die gerade mit der Minimalgeschwindigkeit fortschreiten.

Die vorzüglichste Methode zum genaueren Studium der Kräuselwellen ist ohne Zweifel die Erregung durch Stimmgabeln, an deren Zinken kurze, nur wenig in die Flüssigkeit eintauchende Stäbchen befestigt werden; beim Tönen der Gabel entstehen auf dem Wasserspiegel zwei fortschreitende Kreiswellensysteme und zwischen den Zinken ein System hyperbolischer Rippungen; die letzteren, überhaupt die durch Interferenz entstandenen stehenden Wellen kann man direkt, die fortschreitenden an ihren Augenblicksbildern (z. B. an den Außenseiten der Zinken gespiegelt, wobei man aber nur jede zweite Welle sieht) ausmessen; im letzteren Falle genügt auch eine Spitze nur an einer der beiden Zinken; für durchsichtige und undurchsichtige Flüssigkeiten gestaltet sich die Methode etwas verschieden. Auf diese Weise hat MATTHIESSEN zunächst die Beziehung geprüft, die für Wellen dritter Ordnung zwischen Schwingungszahl und Wellenlänge besteht:

(73) $$n\lambda^{3/2} = \sqrt{2\pi g\alpha} = \text{const}$$

und sie so genau bestätigt gefunden, daß sich aus ihr die Oberflächenspannung von Quecksilber, Wasser, Alkohol, Schwefeläther und Schwefelkohlenstoff bestimmen ließ. Auch das Minimum der Fortpflanzungsgeschwindigkeit wurde sodann bestimmt und für Wasser zu 23,1, für Quecksilber zu 19,4, für Alkohol

zu 19,4, für Schwefeläther zu 18,5 und für Schwefelkohlenstoff zu 18,9 cm/sec gefunden.

Das Gebiet um das Minimum herum ist dann auf Veranlassung MATTHIESSENs noch genauer von RIESS untersucht worden. Dabei kamen vier Methoden zur Anwendung: die akustische mit Stimmgabeln, die elektromagnetische mit beliebig zu regulierender Periode, diese beiden Verfahren in Gefäßen; drittens Messungen in den großen Filterbassins von Rostock und endlich solche von einem auf der Warnow fahrenden Dampfer aus. Es ergab sich übereinstimmend eine gute Bestätigung der Theorie; nur wurde erkannt, daß man nicht schlechtweg den üblichen Wert für die Oberflächenspannung benutzen darf, weil diese von der Wellenlänge einerseits und von der Temperatur andererseits abhängt, wobei in Betracht kommt, daß, auch wenn die flüssige Masse von der normalen Temperatur nicht abweicht, doch die Oberflächenschicht beträchtlich erwärmt sein kann; als dritter Grund für gewisse Abweichungen in den Zahlenwerten muß für längere Wellen (Methode vier) die begrenzte Tiefe des Wassers angesehen werden, die die Heranziehung des hyperbolischen Faktors erforderlich machen würde.

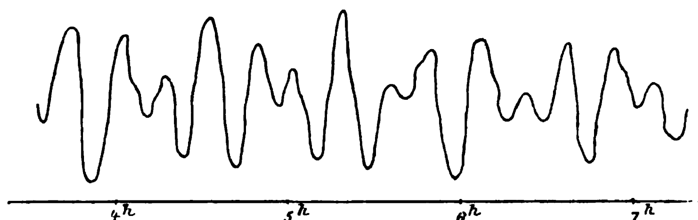
Neuerdings hat MATTHIESSEN noch auf ein interessantes Paradoxon hingewiesen. Wenn man mittels zweier unisoner Stimmgabeln auf einer Flüssigkeit zwei sich durchkreuzende Kreiswellensysteme erzeugt, so treten neben den stehenden Interferenzlinien auch fortschreitende Wellen auf elliptischen und hyperbolischen Interferenzlinien auf, deren Anfangsgeschwindigkeit sich als unendlich groß berechnet.

Ganz kleine Wellen, die man als Kapillarwellen bezeichnen kann (s. o.), sind mit dem Auge nicht mehr wahrnehmbar; VINCENT hat daher ein photographisches Verfahren ausgearbeitet, um sie aufzunehmen und zu fixieren; natürlich ist das Verfahren auch auf größere Kräuselwellen anwendbar. Das Licht eines Funkens fällt durch eine Linse unter einem kleinen Winkel gegen die Normale auf die Quecksilberoberfläche auf und wird durch eine zweite Linse auf der anderen Seite der Normalen in den photographischen Apparat geworfen. Zwei isochrone Spitzen liefern wieder feste Hyperbeln und wandernde Ellipsen; andere Fälle sind die zweier anisochroner Spitzen, einer Spitze und einer reflektierenden Linie, der erzwungenen Schwingungen u. s. w. Bei Anwendung eines gekrümmten Reflektors mit dem Erregungspunkte nahe dem Brennpunkte ergeben sich reflektierte Wellen von großem Radius und als Interferenzkurven konfokale Ellipsen und Hyperbeln; je näher die Quelle in den Brennpunkt rückt, desto mehr nähern sich jene geraden Linien, diese Parabeln. — Später wurde die Methode noch vervollkommnet, die Schale mit dem Quecksilber aufgehängt und alle Teile des Systems, einschließlich der Kamera, vertikal übereinandergebracht. Es wurden alsdann noch weitere Erscheinungen aufgenommen: die Entstehung konjugierter Brennpunkte, die Spaltung einer Welle in mehrere Züge von verschiedener Wellenlänge, sowie gewisse Andeutungen von Beugung und Brechung. Alle diese Phänomene sind in Lichtdrucken nach den Originalphotogrammen veranschaulicht.

Statt durch die Photographie kann man übrigens die Kräuselwellen noch auf eine andere Weise fixieren, nämlich indem man sie in einer flachen Schale erzeugt und der Flüssigkeit einen geeigneten Stoff, z. B. Schlemmkreide, beigibt; läßt man dann jene verdunsten, so sieht man auf der Kreide feine Rippungen, ähnlich denen, die man vom Ebbestrand her kennt, und die von THOMSON, DARWIN, Lord RAYLEIGH u. A. studiert worden sind. Natürlich muß man die Anordnung gut ausstudieren, um mit Sicherheit Rückschlüsse auf die Flüssigkeitswellen ziehen zu können.

Stehende Schwingungen in Seen. Das interessanteste Beispiel stehender Schwingungen bieten die Seespiegelschwankungen dar, die zuerst im Jahre 1730

von DUILLIER für den Genfer See beschrieben und seitdem an vielen Binnenseen beobachtet und näher untersucht worden sind; namentlich sind die Arbeiten von FOREL, VAUCHER, DU BOYS, V. CHOLNOKY, PLANTAMOUR, SARAZIN, EBERT, Freiherr v. AUFSESS und HALBFASS als physikalisch wichtig anzuführen; die speziell geophysikalische Literatur gehört nicht hierher. Die Seespiegelschwankungen, die allgemein als Seiches bezeichnet werden, finden fast immer statt, erreichen aber nur hin und wieder beträchtliche Amplitudenwerte, die in besonderen Fällen mehrere Meter betragen können. Es kommt sowohl die Grundschwingung vor, die man uninodal nennt, als auch Oberschwingungen, und zwar binodale und eventuell auch polynodale; bei der binodalen ist in der Mitte ein Bauch, in ein und drei Viertel je ein Knoten; auch kombinierte Schwingungen mit zwei verschieden hohen Gipfeln, sogen. dichrote Seiches, kommen vor. Bisher wurde angenommen, daß der See eine bestimmte Längsachse hat; es kommen aber auch Kombinationen zweier aufeinander senkrechter Schwankungen vor. Die Periode stimmt, soweit das die komplizierten Tiefen- und Randverhältnisse erlauben, mit der Theorie überein; besondere Formeln für die Seiches sind von MERIAN, DU BOYS u. A. aufgestellt worden. Im Plattensee z. B., der sich gleichzeitig durch große Länge und geringe Tiefe auszeichnet, beträgt die Periode bis zu



Figur 389.

12 Stunden, und die Dämpfung ist sehr stark. Die erste Oberschwingung ist meist nicht doppelt so schnell wie die Grundschwingung, sondern etwas langsamer; so im Starnberger See nach EBERT 15,8 gegen 25 Minuten (Verhältnis 1:1,58); im Madüsee in Pommern nach HALBFASS 20,1 gegen 35,5 Minuten (Verhältnis 1.77). Die Messungen werden jetzt allgemein mit selbstregistrierenden Pegeln, sogen. Limnimetern, durchgeführt, die erhaltenen Kurven heißen Limnogramme, ein Beispiel, und zwar eine dichrote Schwankung, ist in Figur 389 nach EBERT wiedergegeben. Die Oberschwingung wird rascher gedämpft, als die Grundschwingung; die Periode beider ist von der Amplitude unabhängig, bleibt also beim Ausklingen isochron. — Von den möglichen Ursachen der Seiches haben sich verschiedene als unhaltbar ausscheiden lassen, und es sind in der Hauptsache die plötzlichen Luftdruckschwankungen übrig geblieben; in der Tat hat man durch Nebeneinanderstellung registrierender Limnimeter und Barometer schon sehr schöne Proben von deutlichem Parallelismus erhalten.

Meereswellen. Am schwierigsten ist begreiflicherweise die wissenschaftliche Untersuchung der Meereswellen, und zwar teils wegen ihrer schwierigen Faßbarkeit, teils wegen der außerordentlichen Mannigfaltigkeit und Komplikation des Phänomens. Man unterscheidet zwischen Seegang, d. h. den unter der direkten Einwirkung des Windes stehenden Wellen und der nach seinem Aufhören zurückbleibenden Dünung; jene repräsentieren erzwungene, diese freie Schwingungen. Der Höhe und Länge nach unterscheidet man Wogen und Wellen. Bei Eintritt von Diskontinuität unterscheidet man die symmetrische Schaumwelle von der unsymmetrischen Brandung. Die Entstehung stehender Wellen ist auf offenem Meere natürlich relativ selten. Die Wogung nimmt nach der Tiefe meist rasch ab, in einzelnen Fällen reicht sie aber sehr weit, und man spricht dann von

Grundsee. Wenn sich verschiedene Wellensysteme durchdringen, entsteht eine Kreuzsee. An Küsten, Schiffen u. s. w. kann Reflexion stattfinden, bei Verengerung des Bettes Beugung u. s. w. Über alle diese Erscheinungen liegt ein sehr reiches, aber zerstreutes und in seiner Bedeutung äußerst beschränktes Material vor; auch widersprechen sich zahlreiche Angaben geradezu, und selbst über die einfachsten Fragen, wie die größte Höhe von Wogen, über ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit u. a. herrscht keine auch nur annähernde Einigkeit. Von interessanten Einzelfragen sei erwähnt: die Verstärkung des Seeganges in trichterförmigen Buchten und an Vorgebirgen, seine Schwächung beim Eintritt in Hafenbecken, die in erster Linie von der Größe und Wassertiefe der Eintrittsöffnung abhängt; die Parallelisierung der Wellenkämme mit dem Ufer, worüber u. A. HELMHOLTZ Beobachtungen mitgeteilt hat; der Wechsel zwischen langen und kurzen Wellen, beide durch denselben Wind erzeugt, sowie ihre Vereinigung bei der Einholung zu besonders hohen und langen Wellen (ebenda); die komplizierte Beziehung zwischen Windstärke und Zahl der auf den Strand auflaufenden Wellen, wobei die oft mehrtägige Nachwirkung starken Windes mitwirkt (ebenda); der Unterschied zwischen Strandbrandung und Klippenbrandung; die Erscheinung der sogen. Ölflecke, d. h. glatter und dunkel erscheinender Stellen im sonst bewegten und hellen Meere u. a. m.

Für wirkliche Messungen der Meereswellen hat man sich bisher mit den verschiedensten, mehr oder weniger rohen Methoden und Instrumenten begnügt, und dementsprechend sind auch die Ergebnisse noch wenig befriedigend; es wird daher genügen, nur einige Zahlen anzugeben; so hat KRÜMMEL aus dem besten Material die folgende Tabelle abgeleitet, die für verschiedene Windgeschwindigkeiten in m/sec die Höhe der Wogen in Meter, und die Länge in Vielfachen der Höhe enthält:

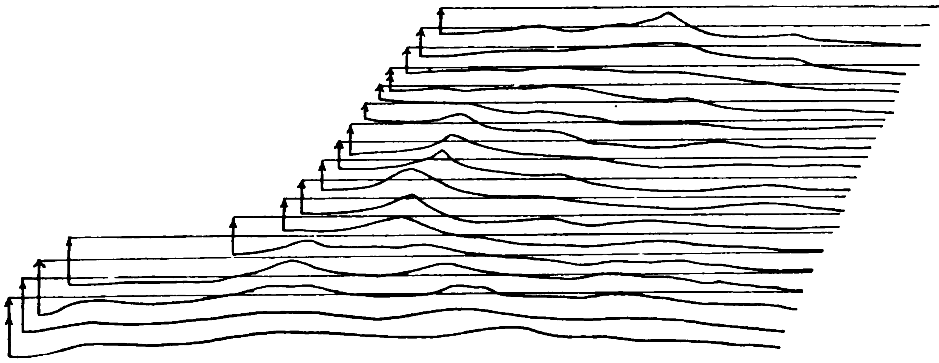
w	h Grenzen	h Mittel	$\lambda : h$ Grenzen	$\lambda : h$ Mittel
16	6—12	7,8	13—23	19,1
13	3,5—7,5	5,1	15—24	21,0
10	3,0—7,0	4,1	16—32	22,5
8	2,5—6,5	3,6	18—49	29,3
7	1,0—4,5	2,4	20—63	32,5
6	0,7—3,5	1,6	24—80	39,5

Die zum Teil phantastischen Angaben über die größte Höhe von Wogen sind mit größter Vorsicht aufzunehmen; es scheint, daß Höhen von mehr als 25 m nicht vorkommen, und daß solche von mehr als 15 m schon zu den Seltenheiten gehören. Dagegen kann die Länge sehr groß werden; solche von 100 m sind häufig, solche von 200 m nicht ganz selten. Die größten beobachteten Geschwindigkeiten scheinen 30 m/sec nicht zu übersteigen.

Daß die Trochoidentheorie für die Meereswogen leidlich stimmt, zeigt folgende Zusammenstellung der nach ihr berechneten Werte mit den von PARIS aus 4000 Beobachtungen abgeleiteten Mitteln:

Meeresgebiet	Geschwindigkeit beobachtet	Geschwindigkeit berechnet	Länge beobachtet	Länge berechnet	Periode beobachtet	Periode berechnet
Atlantisches Passatgebiet	11,2	10,7	65	66	5,8	6,1
Indisches Passatgebiet	12,6	13,4	96	96	7,6	7,1
Südatlantisches Gebiet	14,0	16,3	133	136	9,5	8,2
Ind. Westwindgebiet	15,0	14,5	114	115	7,6	8,1
Ostchinesisches Meer	11,4	12,2	79	78	6,9	6,5
Westlicher Stiller Ozean	12,4	14,1	102	103	8,2	7,2

Eine gute Übersicht über die Messungen an Wellen findet sich in einem Aufsatz von Rottok, an dessen Schlusse auch zum ersten Male die beteiligten Kreise darauf hingewiesen werden, daß ein wirklicher Fortschritt auf dem in Rede stehenden Gebiet nur erwartet werden darf von der Anwendung des photographischen Meßverfahrens, insbesondere in der Ausgestaltung, die ihm neuerdings durch Pulfrich und die optische Werkstätte von Carl Zeiss in Jena gegeben worden ist, d. h. durch stereoskopische Aufnahme und nachträgliche Ausmessung mit dem Stereokomparator. Infolge dieser Anregung hat alsdann im Jahre 1904/05 Laas auf einer großen Seereise die Methode systematisch durchprobiert und nachgewiesen, daß sie nach allen Richtungen hin Vorzügliches zu leisten imstande ist. Man macht mit zwei gleichen Kameras gleichzeitig zwei Aufnahmen desselben Wellenkomplexes von zwei verschiedenen Stellen des Schiffes aus; wegen der raschen Bewegung sowohl des Wassers als des Schiffes muß man möglichst kurze Belichtung ($^1/_{100}$ sec) und deshalb sehr lichtstarke Apparate und sehr empfindliche Platten benutzen. Die Standlinie, d. h. die Entfernung zwischen den beiden Objektiven betrug 22 bezw. 36 m,



Figur 390.

wird aber, trotz der dann geringeren stereoskopischen Genauigkeit, aus anderen Gründen später besser kürzer genommen werden. Eine Reihe sehr schöner Wellenaufnahmen mit eingezeichneten Fixpunkten und -linien ist der Abhandlung von Laas beigegeben. Die Ausmessung der Photogramme wäre zeichnerisch sehr mühsam, ist dagegen mit dem Stereokomparator äußerst bequem; sie liefert das gesamte räumliche Bild der Welle, also ihre Länge, Höhe und Form. Man könnte dieses Bild als räumliches Modell herstellen, wird sich aber im allgemeinen natürlich mit Schnitten begnügen, und zwar einerseits mit Profilen, andererseits mit Höhenschichten-Karten; solche Darstellungen sind der Abhandlung von Laas beigefügt; als Beispiel einer Serie solcher Profile diene Figur 390. Die Erzielung wirklicher Resultate bleibt späteren Unternehmungen vorbehalten, die zum Teil bereits im Gange sind.

Eine besondere Stellung nehmen diejenigen Meereswellen ein, die statt durch Luftbewegungen durch Bewegungen des festen Erdkörpers, also durch Erdbeben, erzeugt werden. Sie haben gewaltige Dimensionen und pflanzen sich demgemäß ungeheuer rasch und weit fort; eine japanische Erdbebenwelle z. B. erreichte nach $12^1/_2$ Stunden San Franzisko (Geschwindigkeit 180 m/sec), sie hatte eine Länge von 890 km.

Wellen in Flüssen. Diese sind natürlich den Wellen auf dem Meere in mancher Hinsicht ähnlich, sie werden aber durch die geringe Wassertiefe und durch die Ufer sehr gemildert und erreichen nur ausnahmsweise und nur in großen Strömen besondere Höhe. Dagegen treten hier besondere Arten von

Wellen auf, nämlich Wanderwellen, die in einer Fortschreitung von Hochwasser bestehen und im einfachsten Falle den Charakter von Einzelwellen haben. Die Kenntnis dieser Wellen, besonders ihrer zu erwartenden Höhe und Geschwindigkeit, ist von großer Bedeutung für die Ansage von Hochwasser. Eine andere Erscheinung ist die vom Meere aus in die Flußmündungen hineindringende Sturm-Flutwelle, die sich mit der entgegengesetzt gerichteten Strömung zu Wellen eigentümlicher Form kombiniert. Jedoch kann auf diese und verwandte Vorgänge hier nicht eingegangen werden.[1]

5. Ebbe und Flut.

Übersicht. Mit dem Ausdruck Gezeiten oder Tiden oder „Ebbe und Flut" bezeichnet man diejenigen Schwankungen des Meeresspiegels, die regelmäßigen, wenn auch kompliziert periodischen Charakters sind und die man als eine Folge astronomischer Einflüsse erkannt hat; es kommen aber sekundär auch terrestrische Einflüsse hinzu, deren Wirkungen man, soweit sie sich mit den astronomischen zu einheitlichen Phänomenen kombinieren, mit hinzunehmen muß.

Das Gezeitenphänomen ist von großer Komplikation im einzelnen, es lassen sich aber folgende Grundtatsachen herausschälen. Das Meeresniveau unterliegt einem periodischen Steigen und Fallen, und zwar mit einer durchschnittlichen Periode von 12 Stunden und 25 Minuten — der Zusammenhang mit dem Monde, der jeden Tag 50 Minuten später durch den Meridian geht, ist einleuchtend, zugleich aber auch der Umstand, daß auf eine Mondstellungsperiode zwei Gezeitenperioden kommen. Die Phasen beider Vorgänge fallen jedoch im allgemeinen nicht zusammen, ihre Differenz ändert sich mit der Phase des Mondes. Das Maximum heißt Hochwasser oder Flut, das Minimum Tiefwasser oder

[1] Literatur zur experimentellen Wellenlehre (Auswahl, alphabetisch geordnet): A. AHRENDT, Rep. d. Phys. **24.** 318. 1888. — O. Frh. v. u. ZU AUFSESS, Die physikalischen Eigenschaften der Seen. Braunschweig 1905. — W. C. BAKER, Phys. Rev. **10.** 175. 1900. — A. BAZIN, C. R. **55.** 353. 1862. — BAZZI, Nuov. Cim. (3) **6.** 98. 1880. — E. BERTIN, Mém. de Cherbourg **17.** 209. 1874. — BIDONE, R. Acad. Science **25.** 1820. — G. v. BOGUSLAWSKI u. O. KRÜMMEL, Handbuch der Ozeanographie **2.** Stuttgart 1887. — A. DE CALIGNY, C. R., versch. Jahrg., zuletzt **75.** 186. 1872. — E. v. CHOLNOKY, Resultate der wiss. Erforschung des Plattensees. Wien 1897. — C. DECHARME, Journ. de phys. 1875. p. 207. — P. DU BOYS, Arch. de Genève **25.** 628. 1891. — H. EBERT, Münch. Ber. **30.** 435. 1900; Jahresber. d. Münch. geogr. Ges. 1900/01; Ztschr. f. Instrumentenk. 1901. — A. ENDRÖS, Seeschwankungen am Chiemsee (Inaug.-Diss. München 1903). — EUSTIS, Proc. Boston Soc. (2) **7.** 1880. — M. FARADAY, Trans. Roy. Soc. 1831. — FEHRMANN, Inaug.-Diss. Gött. 1883. — F. A. FOREL, Le Léman **2.** Laus. 1895; Handb. d. Seekunde. Stuttg. 1901; Arch. de Genève **15.** 471. 1886; **9.** 39. 1897. — R. FROUDE, Trans. Inst. naval Archit. **3.** 1862. — S. GÜNTHER, Handb. d. Geophysik. 2. Aufl. **2.** 439. Stuttg. 1899. — F. GUTHRIE, Proc. phys. Soc. Lond. **1.** 1875. — G. HAGEN, Abh. Berl. Akad. d. Wiss. 1845 ff. — W. HALBFASS, PETERM. Mitteil. Erg.-Bd. 1901; Naturw. Woch. Nr. 56. 1904; Ztschr. f. Gewässerk. **5.** 15. 1902. — H. v. HELMHOLTZ, Berl. Ber. 1890. p. 853; WIED. Ann. **41.** 641; Wiss. Abh. **3.** 333. — J. JALLABERT, Seiches u. s. w. Paris 1745. — G. KIRCHHOFF u. G. HANSEMANN, WIED. Ann. **10.** 337. 1880; Ges. Abh. p. 442. — W. LAAS, Ztschr. d. Ver. d. Ing. 1905. — LAURENT, C. R. 1845. — LECHAT, Journ. de phys. **9.** 185. 244; Ann. chim. phys. (5) **19.** 289. 1880. — LISSAJOUS, Journ. de phys. 1873. — E. MAREY, C. R. **116.** 913. 1893. — L. MATTHIESSEN, POGG. Ann. **134.** 107. 1868; **141.** 375. 1870; WIED. Ann. **32.** 626. 1887; **38.** 118. 1889; BOLTZMANN-Festschrift 1904. p. 141. — J. R. MERIAN, hrsg. von VONDERMÜHL, Math. Ann. **27.** 575. (1828) 1885. — A. PARIS, Rev. mar. **31.** 111. 1871; C. R. **64.** 731. — A. POPPE, POGG. Ann. **79.** 437. 1850; **88.** 223. 1853. — W. RANKINE, Phil. Mag. (4) **24** u. **36.** 1863 u. 1868. — Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **16.** 50. 1883; Papers **2.** 212. — O. RIESS, Rep. d. Physik **26.** 102. 1890. — ROTTOCK, Ann. d. Hydrogr. 1903. p. 329. — E. SARASIN, Mitt. naturf. Ges. Luzern 1903/04. — J. SCOTT RUSSELL, Rep. Brit. Ass. 1844. — W. THOMSON, Phil. Mag. (4) **42.** 375. 1871. — VAUCHER, Mém. soc. phys. Genève **6.** 35. 1833. — J. H. VINCENT, Phil. Mag. (5) **43.** 411. 1897; **45.** 191. 1898; **48.** 338. 1899. — E. und H. WEBER, Die Wellenlehre auf Experimente gegründet. Leipzig 1825.

Ebbe; die Worte Flut und Ebbe werden jedoch auch in anderem Sinne, nämlich für den Vorgang des Steigens bezw. Fallens gebraucht. Ferner wechselt die Amplitude periodisch, das Maximum der Flut heißt Springflut, das Minimum Nippflut; jene in erster Annäherung zur Zeit von Voll- oder Neumond, diese zur Zeit des ersten oder letzten Viertels; auf eine Mondbahnperiode entfallen also wiederum zwei Gezeitenperioden; auch hier aber gibt es wiederum eine gewisse wechselnde Phasendifferenz. — An verschiedenen Orten herrschen gleichzeitig verschiedene Phasen, ihre Differenz hängt in erster Reihe von der geographischen Länge der Orte ab; in zweiter Reihe kommt aber für die Phase auch die geographische Breite, in dritter, besonders für Küstenorte und ganz besonders für Orte an Buchten, Vorgebirgen, Inseln u. s. w. die geographische Konfiguration in Betracht. Die durch diese Faktoren bedingte, in wahrer, astronomischer Ortszeit ausgedrückte Zeit des Hochwassers eines Ortes nach Voll- oder Neumond heißt seine Hafenzeit. — Die Verschiedenheit des Niveaus an verschiedenen Orten ruft Strömungen hervor, die man als Flutströmung oder, da sie ebenfalls periodischen Charakters ist, als Flutwelle bezeichnet. Der Verlauf der Flutwellen wird hiernach ebenfalls ganz wesentlich durch die Konfiguration von Wasser und Land bestimmt. Das aber hat wiederum eine Rückwirkung auf die Fluthöhe, die hiernach ebenfalls an verschiedenen Orten sehr verschieden ausfällt. — Schließlich haben meteorologische Faktoren unter Umständen erheblichen Einfluß auf die Gezeiten, namentlich Luftbewegungen.

Im folgenden soll die Theorie, die Beobachtung und der Verlauf der Gezeiten ganz kurz skizziert werden; wegen des genaueren, das in die Geophysik gehört, sei auf die Hand- und Lehrbücher von GÜNTHER, DARWIN, BOGUSLAWSKI-KRÜMMEL, sowie auf die Journale, besonders die Annalen der Hydrographie und ihre Annexe, verwiesen.

Gleichgewichtstheorie. Diese schon von NEWTON ausgearbeitete Theorie wird zwar den tatsächlichen Verhältnissen auch nicht annähernd gerecht, behält aber immer ihre Bedeutung als Grundlage für die Betrachtung der das Phänomen bestimmenden Kräfte. Es wird bei ihr angenommen, daß jeder augenblickliche Zustand des die ganze Erde bedeckenden Meeres ein Gleichgewichtszustand sei, daß also die vorhergegangenen Zustände ohne Einfluß auf ihn seien; die Annahme würde zulässig sein, wenn die Bewegungen von Erde, Mond und Sonne unendlich langsam erfolgten. Die Anziehung des Mondes auf die Erde ist, von der Gravitationskonstanten abgesehen, gleich der Mondmasse m, dividiert durch das Quadrat der Entfernung ihrer Mittelpunkte. Hier aber kommt es nicht auf diese Gesamtanziehung, sondern auf die relative Wirkung auf die einzelnen Punkte der Erdoberfläche, verglichen mit der auf den Erdmittelpunkt, an. Man muß also die betreffenden Differenzen, natürlich im Vektorsinne, bilden; beschränkt man sich auf eine erste Annäherung, indem man den Erdradius klein gegen den Mondabstand (1 : 60) setzt, so kann man jene Differenzen durch die Differentialien ersetzen. Ferner ist es von Wichtigkeit, die resultierende Kraft in eine Vertikal- und eine Horizontalkomponente zu zerlegen, V und H. Nennt man den Winkel zwischen den vom Erdmittelpunkt nach dem Monde einerseits und dem betrachteten Erdoberflächenpunkte andererseits gezogenen Linien φ, den Erdradius a und den Mondabstand b, so erhält man die Formeln:

$$V = m\frac{a}{b^3}(3\cos^2\varphi - 1) \quad , \tag{74}$$

$$H = 3\,m\frac{a}{b^3}\sin\varphi\cos\varphi \quad ; \tag{75}$$

beide sind also mit der Masse des Mondes und dem Erdradius direkt, mit dem Kubus des Mondabstands umgekehrt proportional, im übrigen aber lediglich von

dem Winkel φ, und zwar für jede der beiden Kräfte in verschiedener Weise abhängig; nennt man also die Linie vom Erdmittelpunkt nach dem Monde die Achse und jeden auf ihr senkrechten Kreis einen Parallelkreis, so ist die Flutkraft für alle Punkte eines Parallelkreises die gleiche, dagegen von Parallelkreis zu Parallelkreis verschieden. Und zwar ist die Horizontalkraft auf jeder Halbkugel nach deren Mondpol gerichtet und in entsprechenden Punkten gleich und entgegengesetzt; im Äquator (immer auf die Mondachse bezogen) sowie in den Polen ist sie null, in den beiden Parallelkreisen von 45° Breite ist sie am größten, nämlich gleich $\frac{3}{2} m a / b^3$. Die Vertikalkraft andererseits ist in den beiden Polkappen bis zu 54° 44′ 8″ nach außen, in der mittleren Zone nach innen gerichtet; in den beiden gedachten Parallelkreisen ist sie null, am größten nach außen in den Polen, nämlich $2 m a / b^3$, am größten nach innen im Äquator, nämlich $m a / b^3$, also nur halbsogroß; der Maximalwert von H ist $^3/_4$ von dem von V.

Wie man sieht, findet Hochwasser nicht nur unter dem Monde statt, sondern auch für den entgegengesetzten Punkt der Erde, der den Mond im Nadir hat; man kann sich den Mond geradezu in zwei gleiche Hälften zerlegt denken und diese, diametral gegenüber aufgestellt, als Mond und Gegenmond bezeichnen. Von Laien wird die Tatsache nicht selten als paradox empfunden, indem sie meinen, im Gegenpunkte müßte tiefstes Wasser sein; es ist das eine Verwechselung absoluter und relativer Wirkung, von denen es hier nur auf die letztere ankommt; diese aber ist in beiden Polen, relativ zum Erdmittelpunkt, entgegengesetzt gerichtet, und zwar beidemal nach außen. Übrigens ist die Kraft in beiden Polen nicht genau gleich groß, weil die beiden Differenzen $(^1/_{59})^2 - (^1/_{60})^2$ und $(^1/_{60})^2 - (^1/_{61})^2$ verschieden sind; sie ist vielmehr unter dem Monde um 5% größer als unter dem Gegenmonde; für jedes andere Punktpaar auf den beiden Halbkugeln besteht eine entsprechend geringere Differenz.

Berücksichtigt man jetzt die Drehung der Erde um ihre Achse, so sieht man ein, daß irgend ein Erdpunkt zweimal täglich Hochwasser und Niedrigwasser erhält, daß aber diese beiden Fluten nicht ganz gleich hoch sein werden. Man nennt das erste Phänomen die halbtägliche Flut, und das zweite, viel schwächere, die ganztägliche Flut; ihre Superposition ergibt eben die beiden verschieden hohen Fluten innerhalb eines Tages.

Berücksichtigt man weiter auch die Bewegung des Mondes, so kompliziert sich die Sache weiter. Erstens rückt jetzt die Zeit des Maximums täglich um 50 Minuten, also halbtäglich um 25 Minuten vor. Zweitens aber ändert sich die Fluthöhe mit dem Winkel, den die Mondbahn mit der Erddrehungsebene einschließt. Es kommen nunmehr vier Winkel in Betracht, nämlich die geographische Länge und Breite eines Erdortes, λ und β, sowie der Stundenwinkel und die Deklination des Mondes, ψ und δ; um ferner, statt der Flutkraft, gleich die Fluthöhe F zu erhalten, muß man die gravitierende Kraft der Erde einführen; schließlich erhält man, wenn e die Erdmasse ist, als Quantitätsfaktor $\frac{3}{2} m a^4 / e b^3$, und als Winkelfaktor

$$(76)\quad \left\{\begin{aligned} F = {} & \tfrac{1}{2}\cos^2\beta\cos^2\delta(\cos 2\lambda\cos 2\psi + \sin 2\lambda\sin 2\psi) \\ & + \tfrac{1}{2}\sin 2\beta\sin 2\delta(\cos\lambda\cos\psi + \sin\lambda\sin\psi) \\ & + \tfrac{1}{12}(1 - 3\cos 2\delta)(3\sin^2\beta - 1) \quad . \end{aligned}\right.$$

Die erste Zeile in diesem Ausdruck stellt die halbtägliche, die zweite die ganztägliche, die dritte eine neue, und zwar, wie man sieht, eine halbmonatliche oder 14tägige Flut dar; sie heißt, da sie von der Deklination des Mondes abhängt, auch die Deklinationsflut. Das Gesetz dieser Flut könnte, da es sich aus zwei Faktoren zusammensetzt, im Prinzip sehr kompliziert sein, sie könnte nämlich sowohl für gewisse δ als auch für gewisse β null werden. Indessen

erreicht δ nie einen hierzu genügend großen Wert, es bleibt also nur die andere Möglichkeit übrig, und diese tritt ein für $\beta = \arcsin \sqrt{\frac{1}{3}} = 35^0\,15'\,52''$; für kleinere Breiten wird das Glied positiv, für größere negativ, solange der Mond eine mäßige Deklination hat.

Ganz die entsprechenden Betrachtungen lassen sich nun, statt für den Mond, auch für die Sonne durchführen, man erhält also eine halbtägliche, eine tägliche und eine dritte, in diesem Falle offenbar halbjährliche Sonnenflut. Die Wasserschwankungen infolge der Deklination sind aber für Sonne und Mond verschieden, da die Sonne regelmäßig zwischen $23^0\,27'\,10''$ nördlich und südlich, der Mond aber je nach der Neigung seiner Bahn zwischen wechselnden Grenzen in Deklination sich bewegt. Durch das tägliche Zusammenwirken von Sonne und Mond in relativen Stellungen zueinander, die im Laufe eines Monats zwischen Konjunktur und Opposition variieren, entsteht nun das, was man die halbmonatliche Ungleichheit nennt, und was sich am extremsten eben in den Phänomenen von Springflut und Nippflut äußert. Ihr Verhältnis — nach der statischen Theorie — ergibt sich einfach aus den Massen und Entfernungen der beiden Himmelskörper mit Rücksicht auf die obige Formel für die Relativwirkung; es ergibt sich für das Verhältnis von Sonnenflut zu Mondflut 1 : 2,25 und folglich für das Verhältnis von Spring- und Nippflut etwa 2,25 + 1 : 2,25 — 1 oder 2,6 : 1. Um absolute Fluthöhen zu erhalten, muß man die irdische Schwere, die der Fluterhebung entgegenwirkt, in Betracht ziehen; man findet dann zunächst, daß die größte Verminderung der Schwere durch die Flutkraft des Mondes nur $^1/_{9000000}$, die größte Vermehrung sogar nur $^1/_{18000000}$ ihres Wertes beträgt, und daß für die Sonne nur knapp die halben Werte gelten; und schließlich wird die ganze Niveaudifferenz zwischen Hochwasser und Niedrigwasser für den Mond 0,55 m, für die Sonne 0,24 m; die Niveaudifferenz zwischen Springflut und Springebbe würde also 0,79 m, die zwischen den Nippgezeiten 0,31 m betragen.

Zu den hier erwähnten Flutgattungen kommen nun noch zahlreiche andere, herrührend von der Veränderlichkeit der astronomischen Elemente von Erd- und Mondbahn, z. B. die wechselnden Entfernungen, die Wanderung der Knoten u. s. w.; Perioden, die teils ganzjährig, teils vieljährig, z. B. 19jährig sind, aber quantitativ zurücktreten.

Die angeführten Resultate der statischen Theorie der Gezeiten werden durch die Tatsachen in den meisten Hinsichten auch nicht annähernd bestätigt; weder ist unter dem Monde höchste Flut, noch stimmen die Nullinien, und am schreiendsten ist der Widerspruch hinsichtlich der Fluthöhe, die für verschiedene Orte sehr verschieden ist und, statt nach Bruchteilen eines Meters zu messen, bis zu vielen Metern hinaufgeht. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß diese Unstimmigkeit aus zwei verschiedenen Quellen fließt: aus dem Umstand, daß die Erdoberfläche nicht gleichförmig von Wasser bedeckt ist, sondern eine sehr unregelmäßige Verteilung von Land und Wasser aufweist, und aus dem Umstand, daß es sich nicht um ein hydrostatisches, sondern um ein hydrodynamisches Problem handelt. Was den ersten Punkt betrifft, so ist es natürlich unmöglich, die Konfiguration von Wasser und Land in mathematischer Form in Betracht zu ziehen; man kann aber immerhin die wesentlichen Modifikationen feststellen, die zu erwarten sind. Es ergibt sich, daß die halbtägliche Flut nicht mehr an den Polen und die ganztägliche nicht mehr an Polen und Äquator verschwindet; endlich verschwindet die halbmonatliche bezw. halbjährliche Flut nicht mehr unter der durch $\beta_0 = \arcsin \sqrt{\frac{1}{3}}$ charakterisierten Breite, sondern unter der durch $\arcsin \sqrt{(1 + \varepsilon)/3}$, wo ε der Mittelwert von $3 \sin^2 \beta - 1$ für den mit Wasser bedeckten Teil der nördlichen bezw. südlichen Halbkugel ist; für jene wird etwa $\beta_0 = 32$, für diese 37^0; das Mittel für die ganze Erde ist $34^0\,57'$, also vom früheren nur wenig verschieden. Es muß in bezug auf das Weitere dieser Be-

trachtungen auf die Bücher von THOMSON und TAIT und DARWIN und auf des letzteren Artikel in der Enc. Brit. verwiesen werden.

Dynamische Theorie. In dieser Theorie, die von LAPLACE begründet und nach und nach zu einem relativ hohen Grade von Vollkommenheit geführt worden ist, werden die Gezeiten als eine Art von erzwungenen Schwingungen des Wassers betrachtet, erzwungen durch äußere periodische Kräfte, nämlich durch die Anziehung von seiten des Mondes und der Sonne. Man kann die auf diesem Gedanken aufgebauten Theorien in drei Klassen einteilen, nämlich in die Kanaltheorie, die Theorie der Gezeiten ebener, d. h. relativ kleiner Gewässer und die Theorie der Gezeiten des großen Weltmeeres. Diese Theorien sind namentlich von LAPLACE, GREEN, AIRY, Lord KELVIN, Lord RAYLEIGH, DARWIN, STOKES und LAMB entwickelt worden; auf die Arbeiten dieser Autoren ist hinsichtlich alles näheren zu verweisen.

Die Kanaltheorie stellt sich, um das Problem zweidimensional zu machen, einen dem Äquator parallelen, also zunächst einen äquatorialen Kanal selbst, von überall gleichem Querschnitt, geringer Tiefe und geringen Niveauschwankungen vor. Die Differenz der tangentialen Beschleunigungen von Wasser und Erde, also die relative tangentiale Beschleunigung des Wassers gegen die feste Erde infolge der Einwirkung eines Himmelskörpers ist alsdann (Bezeichnung wie oben):

$$(77) \qquad \frac{3}{2} m \frac{a}{b^3} \sin(2\varphi) \quad ;$$

und hierin hat man, wenn T die Umlaufszeit des Himmelskörpers und $l = 2\pi a$ der Erdumfang ist,

$$(78) \qquad \varphi = 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{l}\right)$$

zu setzen. Das ist also der Kraftwert X, der in die zweite der beiden Grundgleichungen erzwungener Wellen ($c = \sqrt{gh}$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit):

$$(79) \qquad \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad , \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial X}{\partial t}$$

einzusetzen ist; als Lösung ergibt sich für die seitliche Verschiebung u und die vertikale Spiegeländerung $y - h$:

$$(80) \qquad u = \frac{3}{8} \frac{m a}{\pi b^3 \left(\frac{c^2}{l^2} - \frac{1}{T^2}\right)} \cos 4\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{l}\right) \quad , \qquad y - h = -h \frac{\partial u}{\partial x} \quad .$$

Die Periode ist also halbtägig, und die Flut ist direkt oder invers (d. h. unter dem Monde ist Hoch- oder Niedrigwasser), je nachdem $c^2 > l^2/T^2$ oder $c^2 < l^2/T^2$ ist, d. h. je nachdem die Welle schneller oder langsamer als der Mond um die Erde läuft. Nun ist das Weltmeer bei weitem nicht so tief, daß der erste Fall eintreten könnte; die halbtägige Flut ist also immer invers — ein Ergebnis, das also dem der statischen Theorie genau entgegengesetzt ist. — Liegt der Kanal nicht im Äquator, sondern in einem Parallelkreise, so bleiben die Fluten bis zu einer gewissen geographischen Breite des Kanals noch invers, darüber hinaus aber werden sie direkt. Ist die Fluthöhe und die Geschwindigkeit der Flutwelle nicht mehr klein, so hört die Welle auf, stationär und symmetrisch zu sein, und die Verhältnisse werden kompliziert. In noch höherem Maße ist letzteres der Fall, wenn der Kanal nicht gleichmäßige Tiefe hat, sondern nach bestimmtem Gesetz flacher wird, und wenn er vielleicht außerdem auch schmäler wird; die Flutwelle nimmt dann entsprechend an Höhe zu, aber

die Einzelheiten bedürfen eingehender Untersuchung (Anwendung auf Meerengen, Flußmündungen u. s. w.). — Betrachtet man endlich einen mit einem Meridian zusammenfallenden Kanal, so erhält man, wenn der Mond im Meridian steht, mit Rücksicht auf die bei der Erde verwirklichten Zahlenverhältnisse in Breiten über 45° Flut, unter 45° Ebbe, das Umgekehrte aber, wenn der Mond um 90° vom Meridian entfernt ist.

Ebene, flache Meeresfläche. In dem zweiten der obigen Probleme hat man es mit allen drei Koordinaten zu tun; nach dem in der allgemeinen Wellentheorie Gesagten wird man demnach hier auf BESSELsche Funktionen geführt und kann die Rechnung für Kreis- und Ringflächen leicht bis zu einem gewissen Grade durchführen; ebenso für rechteckige Becken. Es kommt nur darauf an, den Übergang von den früher betrachteten freien zu den hier geltenden erzwungenen Schwingungen zu machen, und es ergibt sich dabei natürlich eine besonders kräftige — ohne Rücksicht auf die Reibung sogar unendlich starke — Flut im Falle der Resonanz, d. h. wenn die Periode der erzwungenen Schwingungen mit der der freien übereinstimmt.

Weltmeer. Bei dem dritten Problem, mit dem man sich der gewünschten dynamischen Gezeitentheorie am meisten nähert, kann man, insoweit es sich um die drei Haupttypen, die halb-, ganztägige und halbmonatliche bezw. halbjährliche Flut handelt, unmittelbar an die obige statische Formel anknüpfen, muß diese aber nunmehr mit den Lösungen kombinieren, die die dynamischen Gleichungen für die Strömungsgeschwindigkeit in der Längen- und Breitenrichtung ergeben. In erster Annäherung hängt bei der halbtäglichen Flut alles von der geographischen Breite β ab, also, wenn man $\cos\beta = \mu$ setzt, von der Größe μ; nach Potenzen von ihr kann man die dynamische Fluthöhe F' im Vergleich zur statischen F entwickeln, wobei natürlich die Wassertiefe entscheidend mitspricht. Für drei Werte derselben, nämlich 2206, 8827 und 17654 m, hat schon LAPLACE die Rechnung durchgeführt und z. B. für die mittlere (die etwa den größten Ozeantiefen entspricht)

$$(81)\quad \begin{cases} F' = F(\mu^2 + 6{,}1960\,\mu^4 + 3{,}2474\,\mu^6 + 0{,}7238\,\mu^8 \\ \qquad + 0{,}0919\,\mu^{10} + 0{,}0076\,\mu^{12} + 0{,}0004\,\mu^{14}) \end{cases}$$

gefunden. An den Polen ($\mu = 0$) findet keine Ebbe und Flut statt. Am Äquator ($\mu = 1$) wird in den obigen drei Fällen

$$F_1' = -\,7{,}434\,F \quad , \qquad F_2' = +\,11{,}267\,F \quad , \qquad F_3' = +\,1{,}924\,F \quad ;$$

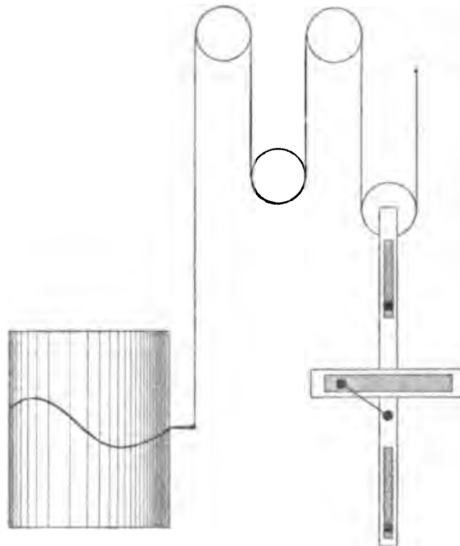
die Flut am Äquator ist also im ersten Falle invers, in den beiden anderen direkt; auch ist sie, namentlich in den beiden ersten Fällen, sehr viel stärker als die statische Flut. In mittleren Breiten findet der Wechsel von inverser zu direkter Flut bei bestimmten Meerestiefen statt, in der Nähe der Pole ist sie stets direkt. — Am merkwürdigsten wird das Resultat für die ganztägliche Flut [zweite Reihe der Gleichung (76)]; es ergibt sich nämlich in erster Annäherung zu null, d. h. es findet keine Spiegeländerung statt (wohl aber seitliche Strömungen); auch dieses Ergebnis verdankt man schon LAPLACE, der hierdurch die geringe Höhe der täglichen Gezeiten zuerst verständlich machte. — Dagegen hat sich LAPLACE mit der dritten Reihe, den langwelligen Fluten, nicht beschäftigt, weil er für sie die statische Theorie für ausreichend hielt. Indessen ergibt eine auch nur angenäherte Berechnung, daß das nicht der Fall ist (vgl. z. B. WIENs Lehrbuch, p. 252); die dynamische Fluthöhe (für den Mond) wird nämlich z. B. für 8827 m Meerestiefe am Äquator nur $^7/_{10}$, und am Pole sogar nur knapp die Hälfte der statischen; für 2206 m Meerestiefe werden die entsprechenden Zahlen gar nur knapp $^1/_2$ bezw. knapp $^1/_6$.

Harmonische Analyse und Synthese der Gezeiten. Aus der gegebenen Skizze der Theorie läßt sich ersehen, wie wenig Aussicht es bietet, den zeitlichen und örtlichen Verlauf der Gezeiten im einzelnen und in einigermaßen exakter Weise aus den theoretischen Formeln ableiten zu wollen. Man ist daher zu einem anderen Verfahren übergegangen, das sich mehr an die Erfahrung hält, und dieses Verfahren hat in der Tat glänzende Erfolge aufzuweisen. Man kann es als eine Art von Extrapolation von der Vergangenheit und Gegenwart in die Zukunft hinein bezeichnen; nun ist zwar im allgemeinen eine solche Extrapolation sehr gefährlich; hier aber, wo kein Grund vorliegt, anzunehmen, daß die ursächlichen Faktoren, die die Gezeiten bestimmen, sich plötzlich oder auch nur mit merklicher Geschwindigkeit allmählich ändern, da vielmehr alles mit astronomischer Genauigkeit bekannt ist, liegt irgend ein Bedenken nicht vor. Man verzeichnet also erstens die Schwankungen des Spiegels nach dem graphischen Verfahren, löst die so erhaltene Kurve in ihre Elemente vom einfach harmonischen (Sinus-) Charakter auf, was bekanntlich immer möglich ist, setzt die so erhaltenen Sinuskurven in die Zukunft hinein fort und setzt aus ihnen nun rückwärts wieder die zukünftige Flutkurve zusammen.

Im einzelnen ist über dieses Verfahren kurz folgendes zu bemerken. Zur Erledigung der ersten Aufgabe dienen die Flutmesser, deren Konstruktion, trotz der offensichtlichen Schwierigkeiten, gegenwärtig eine große Vollkommenheit erlangt hat. Ein gewöhnlicher Pegel ist offenbar nicht brauchbar, weil er die Flutbewegungen von den übrigen Bewegungen des Wassers nicht sondert und weil seine Ablesung, zumal man ihn in einigem Abstand von der Küste aufstellen müßte, unbequem und ungenau sein würde. Man verwendet daher das Prinzip der kommunizierenden Röhren, läßt eine möglichst weit ins Meer hinaus-

Flutkurve von Bombay (22. bis 30. IV. 1884).
Figur 391.

ragende Horizontalröhre sowohl draußen als auch an der Küste in ein Vertikalrohr münden und setzt auf den Wasserspiegel in letzterem einen Schwimmer; verbindet man diesen noch mit Hilfe eines feinen Drahtes mit einem Mechanismus zur graphischen Aufzeichnung auf einer rotierenden Trommel, und gibt man dem ganzen Apparat eine so große Schwere und Trägheit, daß alle nicht zur Sache gehörigen Bewegungen wirkungslos bleiben, so hat man den W. THOMSONschen selbstregistrierenden Flutmesser, der häufig noch mit einem Integraphen zur Angabe des mittleren Wasserstandes verbunden wird und in verschiedenen Ausführungen (NEWMAN, STAHLBERGER, REITZ u. s. w.) in Hafenplätzen und an Inseln aufgestellt ist. Die Kurven, die die Instrumente liefern, sind von großer Feinheit und Gleichmäßigkeit, haben im großen und ganzen natürlich Wellenform, lassen aber im einzelnen die verschiedenen Einflüsse von Mond- und Sonnenstellung deutlich erkennen. Figur 391 gibt eine Probe solcher Diagramme; die Papiertrommel ist achtmal hintereinander vom Stift beschrieben, die kleinen Unregelmäßigkeiten infolge von Wellenbewegung anderer Natur sind weggelassen, ein



Figur 392.

Umlauf entspricht 24 Stunden, und da die Flutperiode etwas länger ist, fallen die acht Kurven deutlich auseinander. Auch für den zweiten Teil der Aufgabe, die Reduktion der Beobachtungen, d. h. die Zerlegung der Kurven in Sinuskurven von bestimmten Perioden und Amplituden, haben J. und W. THOMSON einen genialen mechanischen Apparat erfunden, den „harmonischen Analysator“, dessen Spitze man nur längs der vom Flutmesser gelieferten Kurve hinzuführen braucht, um die bezüglichen Zahlenkoeffizienten zu erhalten. Diese harmonischen Analysatoren sind dann vielfach modifiziert und vervollkommnet worden, z. B. in Gestalt der SOMMERFELD-WIECHERTschen Integriermaschine. Hat man keine derartige Maschine, so muß man die Koeffizienten als FOURIERsche Integrale von der bekannten Form darstellen und ausrechnen, was, wie man sich vorstellen wird, zu äußerst umfangreichen Rechnungen führt. Endlich hat, was den dritten Teil der Aufgabe, die Synthese für die Zukunft betrifft, ebenfalls WILLIAM THOMSON die Idee und Theorie eines seitdem in der Konstruktion von ROBERTS und LÉGER vielfach in Gebrauch gekommenen „Flutankündigers“ gegeben, der im wesentlichen aus Systemen von Rollen, festen und beweglichen, besteht, von denen die beweglichen durch einen Kreuzschlitz derart mit Kurbeln

verbunden sind, daß deren Umdrehung auf sie in Gestalt von vertikaler Auf- und Abschwingung übertragen wird; gibt man nun diesen Kurbeln die geeigneten Radien und Drehungsgeschwindigkeiten, so kann man die einzelnen Flutkomponenten durch sie wiedergeben, von Rolle zu Rolle superponieren, und der Schreibstift wird die gesamte Flutkurve beschreiben. Der Apparat in seiner Ausführung ist natürlich sehr kompliziert, das Schema wird aber durch Figur 392 genügend wiedergegeben. Je mehr Rollen der Apparat hat, desto mehr Komponenten kann er darstellen; der indische Apparat hat z. B. nicht weniger als 24 Rollen.

Resultate. Was nun die Ergebnisse dieser, wie man sie nennen kann, empirischen Theorie betrifft, so sind sie, wenigstens wenn nicht besondere meteorologische Störungen hinzutreten und das Resultat trüben, überraschend günstig, und sie werden mit der Vervollkommnung der Analyse und Synthese von Jahr zu Jahr günstiger; natürlich verhalten sich hier auch verschiedene Breitengebiete und die einzelnen Hafenorte — denn um solche handelt es sich in der Praxis fast immer — sehr verschieden.

Die Ergebnisse können entweder in der Gestalt von Fluttafeln bezw. Gezeitentafeln oder aber, noch anschaulicher, in der Form von Flutkarten oder Gezeitenkarten dargestellt werden. In dieser Hinsicht sind England, Indien und Amerika vorangegangen; neuerdings folgt aber Deutschland nach, und die von der Seewarte herausgegebenen Vierteljahrskarten sowie der kürzlich erschienene Gezeitenatlas für die deutschen Meere gehören zum vortrefflichsten auf dem vorliegenden Gebiete.

Es gibt nur wenige Orte, für die am Tage von Voll- und Neumond das Hochwasser im Augenblick der Kulmination des Mondes eintritt, für die also die Hafenzeit null ist — freilich auch nur wenige, wo um diese Zeit Niedrigwasser herrscht; die Beharrung des Wassers und der Einfluß der Kontinente setzt sich eben in komplizierter Weise zusammen. Für irgend einen Tag findet man die Zeit des Hochwassers, wenn man zur Kulminationszeit des Mondes die Hafenzeit addiert und wegen der halbmonatlichen Ungleichheit (s. o.) folgende aus zahlreichen Beobachtungen abgeleitete Korrektion vornimmt:

Kulmination	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 Uhr
Korrektion	—13	—28	—43	—55	—63	—63	—44	—15	+9	+16	+11 Minuten

Verbindet man alle Punkte mit gleichen Hafenzeiten, so erhält man die Flutwellenlinien oder Isorachien, die erkennen lassen, wie sich das Hochwasser aus den Ozeanen in die Kanäle und Binnenmeere fortpflanzt. Das Meer wird dadurch in zwei Teile geteilt, einen mit (zurzeit) Flutströmung, den anderen mit Ebbeströmung; dazwischen liegen vielfach Meeresteile, die sich im gezeitlichen Ruhezustand befinden. Im folgenden sind für einige deutsche Orte Hafenzeit und mittlerer Flutwechsel (Höhendifferenz zwischen mittlerer Flut und mittlerer Ebbe) in Metern angegeben:

Nordsee			Elbe			Ostsee		
Norderney . .	10h 53 m	2,4	Kuxhafen .	0h 49 m	2,8	Fehmarn .	5h 45 m	0,060
Helgoland . .	11h 30 m	2,1	Glückstadt .	2h 52 m	2,9	Arcona . .	8h 35 m	0,020
Emden	0h 17 m	2,8	Hamburg .	5h 10 m	1,9	Swinemünde	11h 30 m	0,018
Wilhelmshafen	0h 50 m	3,5						
Bremerhafen .	1h 4 m	3,3						

In der Mitte der großen Ozeane beträgt der Flutwechsel nur Bruchteile eines Meters, andererseits im Golf von Bristol bis zu 10 und in der Fundy Bai bis zu 15 m. Außerdem erhält man bei Springflut überall fast die doppelten der obigen Werte. Herrscht bei Springflut — eventuell auch bei gewöhnlicher

Flut — außerdem noch ein heftiger, vom offenen Meere nach der Küste gerichteter Wind, so tritt das berüchtigte Phänomen der Sturmflut auf.

Ergänzungen. Zu der obigen Skizze der Lehre von den Gezeiten sind noch einige Zusätze zu machen, teils Nebenerscheinungen, teils Anwendungen betreffend. Die erste jener Erscheinungen ist die sogen. Flutreibung, d. h. die Wechselwirkung zwischen flutströmender Flüssigkeit und festem Erdkörper bezw., allgemeiner gesagt, Weltkörper — denn für andere Himmelskörper müssen ja ganz entsprechende Betrachtungen gelten. Soweit es sich bei dieser Wechselwirkung um einen Einfluß auf die Flüssigkeit handelt, ist sie in die obigen Theorien als Korrektion einzuführen, was indessen bei der ohnehin schon so großen Komplikation und Unzulänglichkeit dieser Theorie zunächst keine große Bedeutung hat; in der harmonischen Analyse und Synthese aber ist die Reibung ohnedies bis zu einem gewissen Grade mit enthalten. Interessant dagegen ist die andere Seite jenes Einflusses, nämlich die Rückwirkung der Gezeiten auf den festen Weltkörper. Die Flutreibung muß nämlich die Achsendrehung des Körpers so lange verlangsamen, bis sie der Umdrehung um den Zentralkörper gleich geworden ist; bei dem Monde, dem Saturnmonde Japetus und, wie es scheint, dem Planeten Merkur, ist das, ihren betreffenden Hauptkörpern gegenüber, schon jetzt der Fall. Was die Erde betrifft, so muß sich infolge der Mondfluten die Länge des Tages immer mehr steigern, bis sie der, inzwischen freilich ebenfalls gewachsenen Monatslänge gleich geworden ist; eine angenäherte Rechnung ergibt, daß alsdann Tag wie Monat eine Länge von 55 jetzigen Tagen haben werden; die Mondflut ist alsdann festgelegt. Die Sache verwickelt sich aber dadurch, daß dann immer noch veränderliche Sonnenfluten bestehen, diese werden den Tag über den Monat hinaus weiter verlängern, und infolgedessen werden von neuem Mondfluten entstehen; die so veränderten Verhältnisse werden weiter auf die Mondbahn einwirken, den Mond der Erde spiralig nähern und schließlich auf die Erde stürzen lassen.

Die zweite der gedachten Erscheinungen betrifft die Gezeiten des luftförmigen Erdmantels einerseits, was in die Aerodynamik gehört, und die Gezeiten des festen Erdkernes andererseits. Wäre die Erde vollkommen starr, so müßten sich alle Gezeiten in voller Größe offenbaren; ist sie es nicht, so muß sie, wie namentlich W. Thomson theoretisch gezeigt hat, der Wirkung besonders der langfristigeren Gezeiten in erheblichem Grade nachgeben, und wir können nur die Differenzen zwischen den Deformationen des Ozeans und des Erdkernes beobachten. Leider läßt sich diese Frage zurzeit noch nicht mit Sicherheit entscheiden; denn die gut erforschten Gezeiten von kurzer Periode können sehr wahrscheinlich auf den Erdkern, seiner großen Trägheit wegen, nicht merklich wirken, und die langfristigen sind noch nicht genügend in ihrer Amplitude bekannt. Man vergleiche hierzu die Arbeiten von W. Thomson, Darwin, Becker, Love und Chree.

Schließlich ist der Gedanke zu erwähnen, von der Gezeitenbewegung eine praktische Anwendung zu machen. Daß in der Flutbewegung des Meeres eine große Energiemenge steckt, ist einleuchtend; auch ist in dem periodischen Niveauwechsel jener Kontrast gegeben, der nach dem zweiten Hauptsatze außerdem noch zur Leistung von Arbeit erforderlich ist. Andererseits kommt die lange Periode als ungünstiges Moment in Betracht, als weiteres die Unterbrechung während des Ebbestromes. Aus diesen Gründen haben sich derartige Flutmühlen oder Flutmotoren meist nicht bewährt; aussichtsreich und zum Teil schon in befriedigendem Gange sind sie nur dort, wo es tunlich ist, eine größere Wassermasse in einem relativ kleinen Becken oder noch besser in zwei solchen (einem Flut- und einem Ebbebecken) abzufangen und durch selbsttätige Schleusen zum offenen Meere in Beziehung zu setzen; auch ist eine Anlage erforderlich, die eine akkumulative Ausgleichung und gleichförmige Verteilung der Energie

gestattet; man vergleiche z. B. den neuesten Vorschlag von SAUNDERS im Scient. Amer. (16. IX. 1905). Über die ökonomische Güte solcher Anlagen, wie sie z. B. in Kalifornien und Frankreich in Betrieb sind, lauten die Angaben noch widersprechend.[1]

---

[1] Literatur zur physikalischen Gezeitenlehre: ISAAC NEWTON, Philosophiae naturalis principia math., Buch I, prop. 66 (1667). — S. LAPLACE, Mécanique céleste, L. 4 (1799). — J. WHEWELL, Trans. Roy. Soc. 1836—50. — THOMSON u. TAIT, Handbuch der theoretischen Physik, § 803 ff. — G. B. AIRY, Enc. Metrop. Lond. 1845, Art. Tides and waves. — G. G. STOKES, Cambr. a. Dubl. math. Journ. 1849. — G. GREEN, Cambr. phil. Trans. **6.** 1837. — FERREL, United St. Coast. Surv. 1874. p. 154. — W. THOMSON, Trans. Roy. Soc. 1863. p. 573; Phil. Mag. (4) **50.** 227. 279. 388. 1875; Rep. Brit. Ass. 1875. — LENTZ, Von Flut und Ebbe des Meeres. Hamb. 1874. — G. H. DARWIN, Trans. Roy. Soc. **1.** 1. 1879; **2.** 447. 539. 713. 1880; Enc. Brit., 9. ed. (1888), Art. Tides; zahlreiche Berichte in d. Rep. Brit. Ass.; Proc. Roy. Soc. **41.** 337. 1886; Trans. Roy. Soc. **182** A. 159. 1891; Ebbe und Flut, deutsch von A. POCKELS. Leipzig 1902. — Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **1.** 257. 1876; (6) **5.** 136. 1903; Papers **1.** 251. — F. BECKER, SILL. Journ. (3) **39.** 336. 1890. — A. E. H. LOVE, Cambr. phil. Trans. **15.** 107. 1891. — H. POINCARÉ, C. R. **118.** 948. — C. CHREE, Cambr. phil. Trans. **16.** 133. 1897. — K. HONDA, Phys. Ztschr. 1905. Nr. 4. — Näheres findet man in den Hand- und Lehrbüchern von THOMSON u. TAIT, LAMB, WIEN u. s. w. — Wegen der Spezialprobleme, des Zahlen- und Kartenmaterials vergleiche man S. GÜNTHER, Lehrbuch der Geophysik. 2. Aufl. Stuttgart 1899. **2.** 461. — v. BOGUSLAWSKI-KRÜMMEL, Handbuch der Ozeanographie. — KRÜMMEL, Über Gezeitenwellen. Kiel 1897. — R. A. HARRIS, Manual of tides, Washingt. 1894—1904, 5 Bde., mit 54 Tafeln und 80 Karten, das umfassendste Werk auf dem Gebiet, auch mit reicher Literatur. — BÖRGEN, Harmonische Analyse (Ann. d. Hydrogr. 1885 ff.). — Deutsche Seewarte, Atlas der Gezeiten und Gezeitenströme für die Nordsee u. s. w. Hamburg 1905. — Vgl. auch die Ann. der Hydrographie, Berlin 1873 ff., sowie die verschiedenen Segelhandbücher.

Kapillarität.

Von F. POCKELS.

I. Historisches über die Grundlagen der Theorie.

An den Grenzflächen einer Flüssigkeit äußern sich besondere Kräfte, welche namentlich die Gestalt und unter Umständen die Lage freier Flüssigkeitsoberflächen bestimmen. Nach dem am längsten bekannten, hierher gehörigen Phänomen, nämlich dem Ansteigen von Flüssigkeiten in engen Röhren (Kapillarröhren), wird die Gesamtheit dieser Wirkungen als Kapillarität bezeichnet. Exakte Versuche über das Ansteigen in Kapillarröhren scheinen zuerst von BORELLI[1] und JURIN[2] ausgeführt zu sein, welche den Satz fanden, daß die Steighöhe dem Durchmesser der Röhre umgekehrt proportional ist. Zur Erklärung nahm man zunächst lediglich Anziehungskräfte der Röhrenwand auf die Flüssigkeit an, welche, da sich die Steighöhe von der Wanddicke unabhängig erwies, nur auf unmerklich kleine Entfernungen wirken können.[3] CLAIRAULT, der sich mit der theoretischen Erklärung der Versuche von JURIN beschäftigte, erkannte die Notwendigkeit, auch Anziehungskräfte der Flüssigkeitsteilchen untereinander mit in Betracht zu ziehen.[4] An diese Vorstellung knüpfte sodann LAPLACE an, welcher auf Grund der Hypothese, daß zwischen irgend zwei Teilchen der gleichen oder auch verschiedener Substanzen außer der Gravitation noch eine andere, viel schneller mit wachsender Entfernung abnehmende Anziehungskraft in der Verbindungslinie wirke, eine vollständige Theorie der Kapillarerscheinungen entwickelte (vgl. VII, 1).[5] Das Hauptresultat derselben ist, daß jene „Kohäsionskräfte" in einer Flüssigkeit einen Druck erzeugen, welcher an einer Stelle in der Nähe der Oberfläche durch $K + \frac{1}{2} H \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ gegeben ist, wo K und H Konstanten, R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche an der betrachteten Stelle bezeichnen. Für die beobachtbaren Erscheinungen kommt nur das letzte, der mittleren Krümmung der Oberfläche proportionale Glied in Betracht, und dieses stellt zugleich den Druck dar, welchen die Oberfläche vermöge ihrer Krümmung auf die Flüssigkeit ausüben würde, wenn sie von einer dünnen Membran mit der überall gleichen Spannung $\frac{1}{2} H$ gebildet

[1] G. A. BORELLI, De motionibus naturalibus a gravitate pendentibus. Reg. 1670. — [2] J. JURIN, Phil. Trans. **30.** 355, 363, 759, 1083. 1718. — [3] F. HAWKSBEE, Trans. Roy. Soc. **26. 27.** 1709—1713. Über weitere Versuche und mißglückte Erklärungsversuche aus jener ersten Zeit vgl. GEHLERs Physikal. Wörterbuch, II, Kapillarität. — [4] A. C. CLAIRAULT, Théorie de la figure de la terre. Paris 1743. Chap. X, p. 105—128. — [5] P. S. LAPLACE, Théorie de l'action capillaire. Supplément au livre X de la Mécanique céleste, p. 1—65. Paris 1806. Suppl. à la théorie de l'action capillaire. Paris 1807. Beide Abhandlungen in Oeuvres, T. IV, p. 389—552 (Paris 1845, 1880); deutsch in GILBERTs Annalen **33.** 1809.

wäre. Auf diese Vorstellung einer konstanten Oberflächenspannung hatte bereits vor Veröffentlichung der Laplaceschen Theorie Th. Young eine vollständige Erklärung der Kapillaritätserscheinungen gegründet, die er jedoch nicht mathematisch durchführte.[1]

Die Laplacesche Theorie erfuhr eine exaktere Begründung und Vervollständigung durch Gauss[2] (vgl. VII, 2). Derselbe ging aus von dem Prinzip der virtuellen Verrückungen, aus dem er als Gleichgewichtsbedingung zunächst die Forderung eines Minimums der potentiellen Energie aller wirkenden Kräfte ableitete. Da sich nun ergab, daß die potentielle Energie der Kohäsionskräfte einen der Oberfläche proportionalen Bestandteil enthält, so war jene Minimumbedingung durch Variation eines Doppelintegrals mit veränderlichen Grenzen zu bilden, — ein Problem, für welches Gauss bei dieser Gelegenheit erst die Behandlungsmethode ausarbeitete. Als Resultat gewann er auf diesem Wege außer der Laplaceschen Differentialgleichung der freien kapillaren Oberfläche auch den von Laplace ohne allgemein gültigen Beweis aufgestellten Satz von der Konstanz des „Randwinkels“, d. h. des Winkels, welchen die Flüssigkeitsoberfläche mit einem festen Körper von bestimmter Beschaffenheit bildet.

Die Gausssche Theorie wurde von F. Neumann auf den Fall, daß verschiedene Flüssigkeiten miteinander in Berührung stehen, ausgedehnt, wobei sich insbesondere ein einfacher Satz ergab über die Winkel, unter denen die Trennungsflächen dreier Flüssigkeiten in einer Linie zusammenstoßen können.[3]

Während Laplace und Gauss die Dichtigkeit der Flüssigkeit bis zur Oberfläche hin als konstant vorausgesetzt hatten, führte Poisson[4] die Theorie unter Annahme einer kontinuierlichen Änderung von Dichte und Druck in einer sehr dünnen Übergangsschicht durch, wobei sich übrigens dieselbe Hauptgleichung und Randbedingung für die Flüssigkeitsoberfläche ergab, nur mit veränderter Bedeutung der Konstanten. Mit der Kapillaritätstheorie unter Annahme stetiger Dichteänderung beschäftigen sich ferner Arbeiten von Maxwell[5] und Rayleigh[6]; besonders ist dieselbe aber von van der Waals[7] und seinen Schülern[8] weiter ausgebildet worden, welche auf die Übergangsschicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe die van der Waalssche Zustandsgleichung anwenden (siehe VII, 4, 5). Thermodynamische Prinzipien zuerst auf die Kapillaritätserscheinungen angewendet zu haben, ist das Verdienst von W. Thomson[9] und (in allgemeinerer Weise) W. Gibbs[10], welche zeigten, daß man den Grenzflächen einer Flüssigkeit auch eine Flächen-Entropie zuschreiben muß, daß also mit einer Änderung der Oberflächengröße außer einer Arbeitsleistung im allgemeinen auch ein Wärmeeffekt verbunden sein muß (siehe II, 2).

---

[1] Th. Young, Essay on the cohesion of fluids (Phil. Trans. Roy. Soc. London 1805, I, p. 65). Der Begriff der Oberflächenspannung findet sich zuerst bei J. A. Segner, Comment. soc. reg. sc. Gottingensis **1**. 301. 1751. — [2] C. F. Gauss, Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrii. Comment. soc. reg. sc. Gottingen **7**. 1830. Gauss' Werke V. Göttingen 1867. p. 29. In Übersetzung von R. H. Weber, herausg. von H. Weber in Ostwalds Klassikern der exakten Wissenschaften. Nr. 135. Leipzig 1903. — [3] Zuerst veröffentlicht durch P. du Bois-Reymond, Dissert. Berlin 1859 und Pogg. Ann. **139**. 266. 1870. Denselben Satz leitete Quincke (Göttinger Nachr. 1869. p. 400; Pogg. Ann. **139**. 58. 1870) direkt aus der Vorstellung der Oberflächenspannung ab. — [4] S. D. Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris 1831. P. meinte irrtümlicherweise, daß ein stetiger Übergang wesentliche Bedingung für das Auftreten der Kapillaritätsphänomene sei. — [5] J. C. Maxwell, Capillary action. Encycl. Brit. 1875; Scient. papers **2**. 2. (Cambridge 1890). — [6] Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **33**. 209. 1892; Sc. papers **3**. 513. — [7] J. D. van der Waals, Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung kontinuierlicher Dichteänderung; Verhandl. Akad. van Wetensch. **1**. Nr. 8. Amsterdam 1893; Zeitschr. f. phys. Chem. **13**. 657—725. 1894. — [8] Besonders G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **33**. 477. 1900; **48**. 17. 1904; **51**. 344. 1905; Ann. d. Phys. **17**. 471. 1905; **23**. 532. 1907. — [9] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. **9**. 255. 1858; Phil. Mag. (4) **17**. 61. — [10] J. W. Gibbs, Equilibrium of heterogeneous substances, Connecticut Acad. Trans. **3**. 1876 u. 1878. Übers. in: Thermodynamische Studien, p. 66. Leipzig 1892.

Wir werden in der folgenden Darstellung nicht die Theorie der Kohäsionskräfte zum Ausgangspunkt nehmen, sondern die erfahrungsmäßig sichergestellte Existenz einer Oberflächenspannung oder Oberflächenenergie, aus der sich bereits alle direkt beobachtbaren Kapillarerscheinungen ableiten lassen.

Als zusammenfassende Darstellungen der Kapillaritätstheorie sind außer den schon zitierten Abhandlungen von LAPLACE, GAUSS, POISSON, MAXWELL und GIBBS zu nennen:

A. BEER, Einleitung in die mathematische Theorie der Elastizität und Kapillarität. Leipzig 1869. — F. NEUMANN, Vorlesungen über die Theorie der Kapillarität (1857—1873). Hrsg. von A. WANGERIN. Leipzig 1894. — J. PLATEAU, Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires. Gand 1873. — E. MATHIEU, Théorie de la capillarité. Paris 1883. — H. POINCARÉ, Capillarité (Leçons de physique mathématique, 1888/89). Paris 1895. — W. VOIGT, Kompendium der theoretischen Physik. Bd. I, Teil 2, §§ 5—7. Leipzig 1895. — H. MINKOWSKI, Artikel 9. „Kapillarität" in Bd. V der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften. 1907.

II. Folgerungen aus der Existenz einer Oberflächenenergie.

1. Experimentelle Begründung der Annahme einer Oberflächenspannung.

Mannigfaltige Beobachtungstatsachen lassen unmittelbar erkennen, daß die freie Oberfläche einer Flüssigkeit oder die Grenzfläche zweier verschiedener, sich nicht mischender Flüssigkeiten sich möglichst zu verkleinern strebt, sich also so verhält, als wenn sie von einer gespannten dehnbaren Membran (von konstanter, d. h. von der Größe der Oberfläche unabhängiger Spannung) gebildet wäre. Es sei z. B. an den Versuch von PLATEAU[1] erinnert, wonach ein der Wirkung der Schwere entzogener, frei schwebender Tropfen — etwa ein Öltropfen, umgeben von einer Alkohol-Wassermischung von gleichem spezifischen Gewicht — Kugelgestalt annimmt, also diejenige Form, für welche bei gegebenem Volumen die Größe der Oberfläche ein Minimum ist. Unmittelbar und in meßbarer Weise zur Anschauung bringen läßt sich die Oberflächenspannung am besten an ebenen Flüssigkeitslamellen (etwa aus Seifenlösung hergestellt). Erzeugt man z. B. eine solche Lamelle in einem vertikalen rechteckigen Rahmen, dessen untere, horizontale Seite von einem beweglichen leichten Stäbchen gebildet wird, so zieht die Lamelle das Stäbchen in die Höhe[2], und dieses muß noch mit einem bestimmten Gewicht belastet werden, um im Gleichgewicht zu sein. Oder hängt man einen an der unteren Seite offenen rechteckigen Drahtrahmen unter einer Wagschale so auf, daß er mit dem unteren Ende in eine Flüssigkeit eintaucht, so muß man, um die Wage im Gleichgewicht zu erhalten, auf die andere Schale ein größeres Gewicht auflegen, wenn zwischen dem Rahmen und der Flüssigkeit eine Lamelle der letzteren ausgespannt ist, als wenn keine solche besteht.[3] Endlich sei noch einer der von VAN DER MENSBRUGGHE[4] angegebenen Versuche erwähnt: Legt man auf eine ebene Seifenwasserlamelle einen in sich geschlossenen dünnen Faden und sprengt den von demselben umschlossenen Teil der Lamelle, so wird der Faden durch die übriggebliebene Lamelle zu einem Kreise gespannt. Die Spannung, welche man bei diesen Versuchen an Lamellen beobachtet, ist natürlich die doppelte Oberflächenspannung.

[1] J. PLATEAU, Statique expérimentale et théorique des liquides. Paris 1873. — [2] A. DUPRÉ, Ann. chim. phys. (4) 7. 247. 1866. Über eine andere demselben Zwecke dienende Versuchsanordnung vgl. ibid. 14. 64. 1868. Vgl. auch PLATEAU, l. c. p. 267. — [3] PROCTOR HALL, Phil. Mag. (5) 36. 385. 1893 (Methode zur Messung der Oberflächenspannung). — [4] G. VAN DER MENSBRUGGHE, Bull. Acad. de Belgique (2) 22. 308. 1866. Vgl. auch PLATEAU, l. c. p. 274.

2. Oberflächenenergie.

Aus dem somit erfahrungsmäßig erwiesenen Vorhandensein einer konstanten[1] Spannung in der Oberfläche einer Flüssigkeit folgt unmittelbar, daß zur Vergrößerung dieser Oberfläche bei konstantem Volumen ein mit dieser Vergrößerung dO proportionaler Arbeitsaufwand $= \alpha\, dO$ nötig ist. Hieraus ist zu schließen, daß die Vergrößerung der Oberfläche einer Flüssigkeit auch mit einer Vermehrung ihrer Energie verbunden ist.[2] Doch darf man den Energiezuwachs nicht ohne weiteres dem obigen Arbeitsaufwand gleich setzen; denn man muß von vornherein die Möglichkeit zulassen, daß außer diesem letzteren zur Herstellung einer isothermen Oberflächenvergrößerung auch eine Zufuhr oder Entziehung von Wärme erforderlich ist. Natürlich wird diese Wärmemenge ebenfalls der Oberflächenänderung proportional sein $(= w_0\, dO)$, und die Anwendung des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf die Masseneinheit der Flüssigkeit, deren Energieinhalt durch Temperatur t und Größe der Oberfläche O bestimmt ist, ergibt demnach die Gleichung:

$$dE = Jc\, dt + (\alpha + J w_0)\, dO \quad , \tag{1}$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial O} = \frac{\partial(\alpha/J + w_0)}{\partial t} \quad , \tag{2}$$

wo c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, J das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet. Ferner erfordert der zweite Hauptsatz, daß auch $(c\, dt + w_0\, dO)/T$ (unter T die absolute Temperatur verstanden) ein vollständiges Differential sei, also:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial c}{\partial O} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{w_0}{T}\right) \quad . \tag{3}$$

Aus (2) und (3) folgt:

$$\frac{1}{T}\,\frac{\partial(\alpha/J + w_0)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{w_0}{T}\right)$$

oder

$$w_0 = -\frac{T}{J}\frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad , \tag{4}$$

und ferner:

$$\frac{\partial c}{\partial O} = -\frac{T}{J}\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} \quad . \tag{5}$$

Die Gleichung (4), welche zuerst von Lord KELVIN[3] durch Betrachtung eines Kreisprozesses abgeleitet worden ist, sagt aus, daß mit der Oberflächenänderung immer dann ein Wärmeeffekt verbunden ist, wenn die Oberflächenspannung mit der Temperatur variiert; und zwar wird eine adiabatische Ausdehnung der Oberfläche von einer Abkühlung begleitet sein, wenn (wie es nach dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial immer der Fall zu sein scheint) α mit steigender Temperatur abnimmt. Allerdings ist dieser Wärmeeffekt, wie er sich nach (4) aus den experimentell bestimmten Werten von $\partial\alpha/\partial t$ (vgl. V, 3) berechnet, so gering, daß er höchstens bei sehr starker Oberflächenveränderung in einer äußerst dünnen Oberflächenschicht oder Lamelle

[1] Über Ausnahmen von der Konstanz der Oberflächenspannung vgl. V, 7 u. 8 und VII, 3. — [2] Man kann die Existenz einer Oberflächen- oder Grenzflächenenergie auch direkt durch die Erwägung begründen, daß sich die Flüssigkeitsteilchen in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche unter anderen Zustandsbedingungen befinden, wie im Innern (BOLTZMANN, POGG. Ann. **141**. 582. 1870; GIBBS, l. c.). — [3] Lord KELVIN (W. THOMSON), Proc. Roy. Soc. **9**. 255. 1858.

vorübergehend eine merkliche Temperaturänderung hervorbringen könnte und daher der Beobachtung kaum zugänglich sein dürfte. Nach Gleichung (5) würde im allgemeinen die spezifische Wärme c der Flüssigkeit von der Größe ihrer Oberfläche abhängen, d. h. also nach (1) die zu einer bestimmten Temperaturerhöhung zuzuführende Wärmemenge ein der Oberflächengröße proportionales Glied enthalten. Dasselbe verschwindet nur dann, wenn die Oberflächenspannung eine lineare Funktion der Temperatur ist[1], welcher Fall allerdings in Wirklichkeit immer in großer Annäherung vorzuliegen scheint (siehe V, 3). Dann wird zugleich der Wärmeeffekt w_0 der absoluten Temperatur proportional.

Zufolge (4) enthält auch die Entropie der Flüssigkeit einen der Oberfläche proportionalen Anteil[2], und zwar ist die Entropie der Oberflächeneinheit (d. h. die Änderung der Gesamtentropie, welche bei Vergrößerung der Oberfläche um die Flächeneinheit eintritt):

$$H_0 = -\frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad . \tag{6}$$

Ferner ergibt sich nun aus (1), wenn E_0 die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit ist,

$$\alpha = E_0 - J w_0 = E_0 - T H_0 \quad , \tag{7}$$

$$E_0 = \alpha - T\frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad . \tag{8}$$

Gleichung (7) sagt aus, daß die Oberflächenspannung gleich ist der auf die Flächeneinheit bezogenen **freien** Energie der Oberfläche. Wenn man früher nach GAUSS α mit der ganzen Oberflächenenergie identifizierte, so hatte diese Ungenauigkeit doch keinen Einfluß auf die weitere Behandlung der Gleichgewichtsformen kapillarer Oberflächen; denn in der thermodynamischen Behandlung tritt hierbei die Forderung eines Minimums der freien Energie an Stelle derjenigen eines Minimums der Energie selbst.

Die Oberflächenspannung α einer Flüssigkeit oder die Grenzflächenspannung $\alpha_{1,2}$ zweier Flüssigkeiten besitzt die Dimension Kraft/Länge oder $[m/t^2]$; als Einheit für ihren zahlenmäßigen Ausdruck wird entweder Dyne/cm oder Milligrammgewicht/mm gewählt.

Es ist noch zu bemerken, daß unter der Oberflächenspannung schlechtweg genau genommen diejenige gegen den gesättigten Dampf der Flüssigkeit zu verstehen ist, von welcher aber der für die Grenzfläche gegen Luft geltende Wert in den meisten Fällen nicht merklich verschieden ist. (Vgl. jedoch V, 1, C und 2, B.)

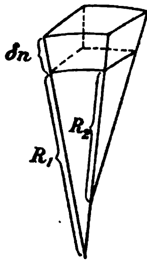
3. Ableitung der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung für die freie Oberfläche einer Flüssigkeit.

Die Gleichgewichtsbedingung ist zufolge einem allgemeinen Prinzip die, daß bei allen virtuellen Variationen der Oberflächengestalt der Flüssigkeit die gesamte freie Energie ungeändert bleiben muß; und zwar muß dieselbe ein Minimum sein, wenn das Gleichgewicht stabil sein soll. Die zu variierende Gesamtenergie setzt sich zusammen aus der potentiellen Energie Φ der auf alle Volumelemente der Flüssigkeit wirkenden äußeren Kräfte und aus der freien Oberflächenenergie αO. Virtuelle Veränderungen der Oberfläche sind alle Deformationen derselben, welche das Volumen V der Flüssigkeit ungeändert lassen; es ist also das Minimum von $\Phi + \alpha O$ aufzusuchen unter der Nebenbedingung $\delta V = 0$. Ist die Fläche O

---

[1] Vgl. M. CANTOR, WIED. Ann. **47.** 420. 1892 und H. PELLAT, C. R. **118.** 1193. 1894. — [2] Vgl. W. GIBBS, Thermodynamische Studien, p. 265. Siehe auch A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. **4.** 513. 1901.

nicht geschlossen, sondern besitzt sie eine Randkurve, in welcher sie an einen festen Körper (oder eine andere Flüssigkeit) grenzt, so soll dieselbe bei der folgenden Betrachtung zunächst unverändert bleibend gedacht werden. Es handelt sich nun zunächst darum, δO durch die (bis auf die Bedingung der Stetigkeit) willkürlichen Verrückungen der Oberflächenelemente auszudrücken. Man denke sich hierzu die Oberfläche durch zwei Scharen ihrer Krümmungslinien in unendlich kleine Elemente (Kurvenrechtecke) dO zerschnitten. Dann kann eine willkürlich angenommene stetige unendlich kleine Deformation der Oberfläche dadurch hervorgebracht werden, daß man die Eckpunkte dieser Rechtecke um unendlich kleine Strecken δn längs der Flächennormale verschiebt; denn eine tangentiale Verschiebung der Flächenpunkte würde ja die Gestalt der Fläche (und, da sie zufolge der Voraussetzung unveränderter Randkurve am Rande der Fläche verschwindet, auch deren Größe) nicht ändern. Eine einfache geometrische Überlegung lehrt nun (s. Figur 393), daß sich bei der normalen Verschiebung δn der Eckpunkte eines Flächenelements dO der oben bezeichneten Art dessen Größe im Verhältnis $\left(1+\frac{\delta n}{R_1}\right)\left(1+\frac{\delta n}{R_2}\right) = 1+\delta n\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$ ändert, wenn R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien der Fläche an der betrachteten Stelle sind, positiv gerechnet, wenn der Krümmungsmittelpunkt auf der negativen, in das Innere der Flüssigkeit hinein gerichteten Seite der Normale n liegt. Demnach ist



Figur 393.

$$\delta\, dO = dO\cdot\delta n\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$$

und die Variation der freien Oberflächenenergie[1]

(9) $$\delta(\alpha O) = \alpha\int \delta n\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) dO \quad .$$

Ferner ist, wenn $\bar{\varphi}$ das auf die Masseneinheit bezogene Potential der äußeren Kräfte in der Oberfläche, und σ die Dichtigkeit der Flüssigkeit (eigentlich vermindert um diejenige des angrenzenden Dampfes oder Gases), bezeichnet:

(10) $$\delta\Phi = \int \sigma\bar{\varphi}\,\delta n\, dO \quad .$$

Endlich würde die bei willkürlichen Verschiebungen δn eintretende Vergrößerung des von der Flüssigkeit eingenommenen Volums sein

(11) $$\delta V = \int \delta n\, dO \quad .$$

Soll nun für alle möglichen Verschiebungen, welche der Bedingung $\delta V = \int \delta n\, dO = 0$ genügen, $\delta(\alpha O + \Phi)$ verschwinden, so ist das nur möglich, wenn $F = \alpha\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) + \sigma\bar{\varphi}$ längs der ganzen Fläche O denselben konstanten Wert besitzt. Denn angenommen, die Größe F sei nicht konstant, sondern habe an irgend zwei Stellen A, B der Oberfläche verschiedene Werte F_A, F_B, wobei $F_A < F_B$ sei, so könnte man um A und B zwei Gebiete O_A, O_B auf O von der Art abgrenzen, daß in dem ersteren überall $F-\lambda < 0$, in dem letzteren $F-\lambda > 0$ wäre, wenn λ irgend einen zwischen F_A und F_B gewählten Zahlwert bedeutet. Wählt man nun δn außerhalb der Flächenstücke O_A und O_B überall gleich null,

[1] GAUSS hat in der p. 1120 zitierten klassischen Abhandlung das obige Resultat auf analytischem Wege abgeleitet. Vgl. auch den Art. „Kapillarität" von MINKOWSKI in der Enzyklopädie d. math. Wissensch. V, 9, § 2.

im Gebiet O_A überall negativ, in O_B überall positiv und zwar so, daß $\int \delta n\, dO_A + \int \delta n\, dO_B = 0$ wird (was offenbar immer zu erreichen ist), so hätte $\int (F - \lambda)\, \delta n\, dO_A + \int (F - \lambda)\, \delta n\, dO_B$ und folglich auch $\int F \delta n\, dO_A + \int F \delta n\, dO_B = \int F \delta n\, dO$ einen positiven Wert. Es wäre also nicht für alle zulässigen Variationen δn die Bedingung $\delta(\alpha O + \Phi) = \int F \delta n\, dO = 0$ erfüllt. Somit kann nicht $F_A \gtrless F_B$ sein, d. h. es ist längs der ganzen Oberfläche

(12) $$\alpha\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + \sigma\bar{\varphi} = \text{const} \quad .$$

Besteht die Oberfläche O aus mehreren getrennten Teilen (die jedoch an ein zusammenhängendes Flüssigkeitsvolum grenzen), so hat die Konstante dieser Gleichung für alle Teile denselben Wert.

In allem folgenden werden wir uns auf die Betrachtung des Falles beschränken, daß von äußeren Kräften nur die Schwere wirkt.[1] Setzt man fest, daß die Z-Achse vertikal aufwärts gerichtet sei, so ist dann $\varphi = gz(+\text{const})$, und die Gleichgewichtsbedingung für eine freie Oberfläche lautet[2]:

(13) $$\alpha\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + \sigma g z = \lambda \quad ,$$

wo λ eine Konstante bedeutet. Ebenso ergibt sich für die Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten:

(13a) $$\alpha_{12}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + (\sigma_1 - \sigma_2) g z = \lambda_{12} \quad .$$

Hierin sind nach p. 1124 R_1 und R_2 positiv zu rechnen, wenn die Grenzfläche der betrachteten Flüssigkeit nach außen, bezw. nach der Flüssigkeit (2) hin, konvex ist.

4. Allgemeine Folgerungen aus der Differentialgleichung der freien Oberfläche. Kapillardruck.

Besitzt die Oberfläche der Flüssigkeit ebene Teile, so folgt aus (13), daß dieselben horizontal sind und im Niveau

(14) $$z_0 = \frac{\lambda}{\sigma g}$$

---

[1] Ein anderer Fall, der von PLATEAU (Mém. acad. de Bruxelles **16.** 1843) durch einen in einer gleich schweren Wasser—Alkoholmischung schwebenden, mittels einer kleinen Scheibe in Rotation versetzten Öltropfen realisiert wurde, ist der, daß als einzige äußere Kraft die Zentrifugalkraft wirkt. Die Theorie dieses Versuchs läßt sich wegen der Reibung und der durch sie bewirkten Mitbewegung der äußeren Flüssigkeit nicht streng behandeln. Vernachlässigt man dieselbe, so wird die Differentialgleichung der den um die Z-Achse rotierenden Tropfen begrenzenden Rotationsfläche: $\alpha_{12}\frac{d(r \sin \tau)}{r\,dr} = -\left(\lambda_{12} + \frac{\omega^2}{2}\sigma_1 r^2\right)$, wo $\operatorname{tg} \tau = dz/dr$, und ω die Winkelgeschwindigkeit des Tropfens ist. Die Integration führt für z auf hyperelliptische Integrale. Wenn die Rotationsgeschwindigkeit von null an wächst, so wird der ursprünglich kugelförmige Tropfen zunächst ellipsoidähnlich abgeplattet, erhält dann an den Polen schüsselförmige Einbiegungen, die immer tiefer werden, bis die Tropfengestalt in einen Ring übergeht. Die nichtringförmigen Gestalten, bei denen sich das hyperelliptische Integral auf elliptische reduzieren läßt, sind von A. BEER berechnet worden (Einl. in d. math. Theorie der Elastizität und Kapillarität. Leipzig 1869. p. 177ff. Figuren auf Tafel IV). —
[2] P. S. LAPLACE, Suppl. au livre X de la Méc. céleste. Nr. 4.

liegen. Rechnet man z von diesem Niveau an, so gilt also

$$\alpha\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)+\sigma g z=0 \quad . \tag{13'}$$

Sind keine ebenen Oberflächengebiete vorhanden, so kann man dennoch durch (14) ein Normalniveau definieren, in bezug auf welches die Gleichung die Form (13') erhält; nur muß dann die Konstante λ aus anderweitigen Bedingungen des Problems (z. B. aus dem gegebenen Gesamtvolum, wenn es sich um eine endliche Flüssigkeitsmasse handelt, oder aus der mittleren Krümmung an irgend einer Stelle) bestimmt werden. Für eine Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten bestimmt sich das Normalniveau in analoger Weise durch

$$z_0=\frac{\lambda_{12}}{(\sigma_1-\sigma_2)g} \quad , \tag{14a}$$

und es gilt, wenn z von diesem Niveau an gerechnet wird:

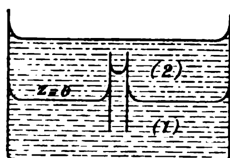
$$\alpha_{12}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)+(\sigma_1-\sigma_2)g z=0 \quad . \tag{13'a}$$

Alle Stellen der kapillaren Oberfläche, in welchen die mittlere Krümmung positiv, d. h. die Krümmung nach außen konvex (oder konvexkonkav mit überwiegender konvexer Hauptkrümmung) ist, liegen zufolge (13') unterhalb des Normalniveaus, alle Stellen mit negativer (nach außen überwiegend konkaver) mittlerer Krümmung oberhalb. Bei einer Grenzfläche gilt derselbe Satz, wenn man statt des Außenraumes die Flüssigkeit von kleinerer Dichte setzt.

Nun ist der hydrostatische Druck in der Flüssigkeit (1) in der Höhe z über dem Niveau $z=0$:

$$p_1=p_0-\sigma_1 g z \quad ,$$

wenn p_0 der Druck in jenem Niveau ist. Ebenso ist der hydrostatische Druck in der Flüssigkeit (2) $p_2=p_0-\sigma_2 g z$; denn in der Niveauebene $z=0$, welcher ein Teil der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten angehört oder doch angehören kann (man denke sich etwa den Fall, daß die beiden Flüssigkeiten in einem sehr weiten Gefäß übereinander geschichtet sind, und daß durch die Trennungsfläche ein unten und oben offenes Kapillarrohr eintaucht, wie Figur 394 zeigt), muß der Druck beiderseits gleich sein, da andernfalls eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht, die einem Stück der ebenen Grenzfläche beiderseits anliegt, nicht im Gleichgewicht sein könnte. Demnach gilt für irgend eine nicht im Normalniveau liegende und somit gekrümmte Stelle der Grenzfläche:



Figur 394.

$$p_1-p_2=-(\sigma_1-\sigma_2)g z$$

oder mit Rücksicht auf (13'a)

$$p_1-p_2=\alpha_{12}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \quad . \tag{15}$$

Das heißt: an irgend einer Stelle der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten findet eine Druckdiskontinuität statt, welche gleich ist der mittleren Krümmung der Grenzfläche, multipliziert mit der doppelten Grenzflächenspannung. Dieser Druckunterschied, welcher nach der p. 1124 über das Vorzeichen von R_1 und R_2 getroffenen Festsetzung positiv ist auf der

Seite, nach welcher hin die Krümmung konkav oder überwiegend konkav ist, heißt der Kapillardruck, welchen die Grenzfläche ausübt.[1]

Der Ausdruck (15) für den Kapillardruck läßt sich übrigens auch direkt aus der Existenz der Oberflächenspannung herleiten. Man denke sich etwa ein rechteckiges Flächenelement $dO = ds \cdot ds'$ durch zwei Paare benachbarter Krümmungslinien ausgeschnitten; dasselbe gehört dann zwei sich senkrecht durchkreuzenden schmalen Flächenbändern von der Breite ds bezw. ds' an, welche die Krümmungen $1/R_1$ bezw. $1/R_2$ und eine der Zugkraft $\alpha_{12}\,ds$ bezw. $\alpha_{12}\,ds'$ entsprechende Spannung besitzen; nach der Theorie der Fadenkurven resultiert aus der Spannung dieser beiden Bänder eine normal zu ihnen und also zum Flächenelement $ds\,ds'$ wirkende Kraft $\alpha_{12}\,ds\,ds'\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$, und dieser muß, wenn die Fläche im Gleichgewicht sein soll, durch eine Druckdifferenz beiderseits der Grenzfläche das Gleichgewicht gehalten werden, welche pro Flächeneinheit den durch (15) ausgedrückten Betrag besitzen muß.

Ist das Medium (2) der gesättigte Dampf der Flüssigkeit (1), so ist zwar σ_2 innerhalb einer Schicht von der Höhe z nicht streng konstant, kann aber, wenn nicht allzugroße Werte z in Betracht kommen, einem konstanten Mittelwert σ_d gleich gesetzt werden. Dann ergibt die Gleichung $p_2 = p_0 - \sigma_d g z$ in Verbindung mit (15), worin jetzt α statt α_{12} und $\sigma_1 = \sigma_f$ (Dichte der Flüssigkeit) zu setzen ist, für die Differenz des Dampfdrucks über der gekrümmten und ebenen Flüssigkeitsoberfläche den Ausdruck[2]

$$\pi = p - p^0 = \frac{\sigma_d}{\sigma_f - \sigma_d} \cdot \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad . \tag{16}$$

Die hieraus folgende Dampfdruckerhöhung über konvexen Oberflächen wird zwar erst bei sehr starker Krümmung merklich (sie beträgt z. B. bei Wasser für kugelförmige Tropfen von 10^{-4} mm Radius erst etwas über $^1/_{100}$ des normalen Dampfdrucks), ist aber dennoch von großer Bedeutung. Denn sie hat z. B. zur Folge, daß eine Kondensation des Wasserdampfes der Atmosphäre erst bei bedeutender Übersättigung eintreten kann, wenn keine „Ansatzkerne“ (wie Staub u. s. w.) in der Luft vorhanden sind, auf denen der erste Wasserniederschlag erfolgen kann. Ferner ist die Erniedrigung des Sättigungsdrucks an einer konkaven Oberfläche die Ursache davon, daß das Sieden im Innern einer ganz reinen, luftfreien Flüssigkeit erst bei beträchtlicher Überhitzung beginnt (Siedeverzug).[3]

Für gewöhnlich kann man indessen für eine an den Dampfraum grenzende freie Oberfläche den äußeren Druck p_2 als konstant $= p_0$ betrachten; ebenso, wenn die Oberfläche an Luft oder ein anderes Gas grenzt. In dieser Annäherung gilt für eine freie Oberfläche in Übereinstimmung mit Gleichung (13'):

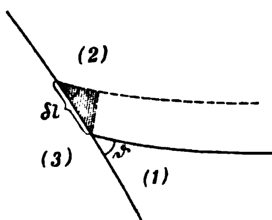
$$p - p_0 = -\sigma g z = \alpha\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad .$$

[1] Nach der LAPLACE-GAUSSschen Theorie (siehe VII, 1, 2) kommt zu diesem Druck, allerdings noch ein von der Krümmung der Grenzfläche unabhängiger Anteil hinzu, der aber keine Bedeutung für die Kapillarerscheinungen besitzt und daher besser mit einem anderen Namen, z. B. Kohäsionsdruck, bezeichnet wird. — [2] W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 7. 63. 1870. Genauer gilt für größere Differenzen $\frac{p_0}{\sigma_d{}^0}\log\frac{p}{p_0} - \frac{\pi}{\sigma_f} = \frac{\alpha}{\sigma_f}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$. [Vgl. z. B. W. VOIGT, Thermodynamik, II, § 43]. — [3] Dabei ist freilich zu bedenken, daß obige Formeln gerade auf den Beginn der Bildung eines Tropfens oder einer Blase — wofür sie unendlich große Druckdifferenzen ergeben würden —, keine Anwendung finden können, da ihre Geltung an die Voraussetzung eines gegen die Wirkungsweite der Kohäsionskräfte sehr großen Krümmungsradius gebunden ist. Für den Druck, mit dem sich eine unendlich kleine kugelförmige Höhlung in einer Flüssigkeit zusammenzuziehen sucht, ergibt die LAPLACEsche Theorie einen endlichen Grenzwert, nämlich den von LAPLACE mit K bezeichneten „Kohäsionsdruck“ (vgl. VII, 1).

5. Randwinkel.

Im allgemeinen reicht die Differentialgleichung (13) zur Bestimmung der Gestalt und Lage der Grenzfläche O_{12} zweier Flüssigkeiten noch nicht aus, sondern es muß, wenn die letztere eine Randkurve besitzt, in welcher sie an die Oberfläche eines dritten Mediums grenzt, noch eine Randbedingung gegeben sein. Eine solche ergibt sich nun in der Tat, wenn man bei Bildung der Variation der Oberflächenenergie die Randkurve nicht, wie es in Nr. 3 geschehen ist, als unveränderlich ansieht, sondern den Beitrag mit berücksichtigt, den ihre möglichen unendlich kleinen Veränderungen liefern.

Es werde zunächst der Fall betrachtet, daß das dritte Medium ein starrer Körper ist. Auch den Grenzflächen eines solchen gegen eine Flüssigkeit oder ein Gas muß eine Oberflächenenergie zugeschrieben werden — schon deshalb, weil die Oberflächenenergie einer Flüssigkeit beim Erstarren nicht plötzlich verschwinden kann (vgl. auch V, 6); dieselbe werde für die an die Flüssigkeiten (1) und (2) grenzenden Flächenteile mit β_1 bezw. β_2 bezeichnet.[1] Wird nun vorausgesetzt, daß die Randkurve (s) der Grenzfläche O_{12} nur auf solchen Teilen der Oberfläche O_3 des festen Körpers verläuft, wo die letztere keine Kanten oder Ecken besitzt, so kann jedes Randkurvenelement ds längs O_3 in zwei entgegengesetzten, zu ds senkrechten Richtungen verschoben werden; die Verschiebung δl in einer dieser Richtungen, etwa derjenigen, die senkrecht zu ds in die Grenzfläche O_{31} hineinweist, ist also vollständig willkürlich wählbar, und es muß, damit die Minimumbedingung erfüllt wird, die durch beliebige Verschiebungen δl bedingte Variation der gesamten freien Energie verschwinden.



Figur 395.

Hierbei ist jedoch die Variation der potentiellen Energie der Schwere (oder der Volumkräfte überhaupt) verschwindend gegenüber derjenigen der Oberflächenenergie, da das durch die Verschiebungen δl zu dem von (1) erfüllten Raume hinzukommende Volum (welchem das schraffierte Dreieck in der, einen Schnitt senkrecht zur Randkurve darstellenden Figur 395 entspricht) unendlich klein zweiter Ordnung ist. Aus demselben Grunde braucht auch auf die Bedingung konstanten Volums bei der gegenwärtigen Betrachtung keine Rücksicht genommen zu werden. Wenn nun der Winkel, welchen O_{12} mit O_{31} bildet, d. i. der sogenannte Randwinkel der Grenzfläche O_{12} gegen den festen Körper, mit ϑ bezeichnet wird, so sind die Variationen der Flächen O_{12}, O_{31} und O_{32} beziehungsweise $=\int \delta l \cdot \cos\vartheta\, ds$, $\int \delta l\, ds$, $-\int \delta l\, ds$, und folglich lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\int (\alpha_{12}\cos\vartheta + \beta_1 - \beta_2)\,\delta l\, ds = 0 \quad ,$$

woraus folgt:

$$\cos\vartheta = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\alpha_{12}} \quad , \tag{17}$$

d. h. der Randwinkel ist für die Grenze derselben zwei Flüssigkeiten in Berührung mit einem bestimmten festen Körper eine Konstante. Je nachdem $\beta_2 > \beta_1$ oder $< \beta_1$ ist, kann der Randwinkel spitz oder stumpf sein. Ist $\beta_2 - \beta_1$ oder $\beta_1 - \beta_2 = \alpha_{12}$, so ist $\vartheta = 0$ oder $= \pi$. Es fragt sich aber, was es bedeutet, wenn $|\beta_2 - \beta_1| > \alpha_{12}$ ist, also die Formel (17) keinen

[1] Es besteht hier jedoch die Möglichkeit, daß die Größen β negativ sind, während die Flächenenergie α_{12} einer stabilen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten notwendig $\geqq 0$ sein muß.

reellen Randwinkel liefert. Dann ist ein Gleichgewichtszustand, bei dem die Grenzfläche O_{12} den festen Körper trifft, offenbar überhaupt nicht möglich, sondern diejenige Flüssigkeit, welcher das algebraisch kleinere β entspricht, breitet sich in einer dünnen Schicht auf der ganzen Oberfläche des festen Körpers aus, sie benetzt denselben. Ist z. B. $\beta_2 > \beta_1 + \alpha_{12}$, so gilt dies von der Flüssigkeit (1), und es verhält sich also für die Randbedingung so, als ob der feste Körper durch jene ersetzt sei; demgemäß ist in Formel (17) β_2 durch α_{12} und β_1 durch 0 zu ersetzen, und sie ergibt $\cos\vartheta = 1$, d. h. den Randwinkel $= 0$, wie es im Falle der Benetzung sein muß. Man kann demnach sagen, daß als Randbedingung gilt

$$\text{im Falle } \beta_2 \geqq \beta_1 + \alpha_{12}: \quad \vartheta = 0 \quad ,$$
$$\text{„ „ } \beta_1 \geqq \beta_2 + \alpha_{12}: \quad \vartheta = \pi \quad .$$

Ist das Medium (2) der Dampf von (1), O_{12} also die freie Flüssigkeitsoberfläche, so nennt man den entsprechenden Winkel $\vartheta = \arccos \frac{\beta_2 - \beta_1}{\alpha}$ schlechtweg den Randwinkel der Flüssigkeit (1) gegen den starren Körper.

Ist die Randkurve der Grenzfläche O_{12} eine Kante des starren Körpers, so sind unendlich viele durch sie hindurchgehende Flächen O_{12} möglich. In der Tat kann man eine Kante als Grenzfall einer Flächenzone von sehr starker Krümmung auffassen, in der die Lage der Tangentialebene von O_3 sich um einen endlichen Winkel Θ dreht; für jede dieser Flächenzone angehörende Randkurve haben die Randelemente der Fläche O_{12} eine ganz bestimmte Lage, bei der sie mit der Tangentialebene von O_3 den konstanten Randwinkel ϑ einschließen; da aber alle jene Randkurven einander unendlich nahe liegen, so erhält man den Eindruck, daß in einer und derselben Randkurve, — eben jener „Kante" von O_3 — unendlich viele verschiedene Lagen der Randelemente von O_{12} möglich sind, und folglich auch eine unendliche Schar von Grenzflächen O_{12} den starren Körper treffen kann. Welche von diesen unendlich vielen Flächen gegebenenfalls entsteht, muß sich durch andere Bedingungen, z. B. gegebenes Volum der einen Flüssigkeit oder gegebenen Druck, bestimmen. Dies wird weiter unten an Beispielen, die für die Bestimmung der Oberflächenspannung von Wichtigkeit sind, näher erläutert werden. Es läßt sich übrigens zeigen, daß nur in dem Falle, wo die Kante von O_3 eine ausspringende ist, eine Grenzfläche O_{12}, welche sie zur Randkurve besitzt, im stabilen Gleichgewicht sein kann.[1]

Wenn das dritte Medium, an welches die zwei Flüssigkeiten (1) und (2) grenzen, selbst eine Flüssigkeit (3) ist, so sind Verschiebungen der Elemente ds der Randkurve nach allen Richtungen möglich. Bezeichnet man die zur Randkurve senkrechten und in die Grenzflächen O_{12}, O_{23}, O_{31} hineinweisenden Tangentenrichtungen der letzteren mit t_{12}, t_{23}, t_{31} und die jetzt willkürliche (jedoch zu ds senkrecht angenommene) Verschiebungsrichtung mit l, so sind die durch eine Verschiebung δl von ds bedingten Zuwachse der Grenzflächen

$$\delta O_{hk} = -\cos(l, t_{hk})\, ds\, \delta l \quad ,$$

und folglich ergibt die Forderung des Minimums der freien Oberflächenenergie die Bedingungsgleichung[2]

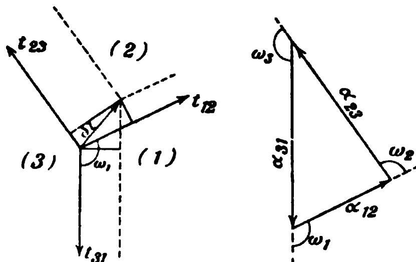
$$\alpha_{12} \cos(l, t_{12}) + \alpha_{23} \cos(l, t_{23}) + \alpha_{31} \cos(l, t_{31}) = 0 \quad .$$

Dieselbe sagt nichts anderes aus, als daß die drei in dem gemeinsamen Randkurvenelement angreifenden, nach den Richtungen t_{12}, t_{23}, t_{31} wirkenden Grenzflächenspannungen eine verschwindende Resultierende geben oder sich das

---

[1] C. F. Gauss, l. c. § 30. — [2] F. Neumann, Vorlesungen über Kapillarität. VI, § 1; ~~vgl. Anm. 8.~~ S. 1120 Anm. 3

Gleichgewicht halten müssen, was ja auch unmittelbar einzusehen ist.[1] Diese Gleichgewichtsbedingung läßt sich auch so aussprechen: es müssen die drei Strecken, welche nach Größe und Richtung die Grenzflächenspannungen α_{12}, α_{23}, α_{31} repräsentieren, aneinandergelegt ein geschlossenes Dreieck geben (siehe Figur 396). Aus diesem Dreieck folgt dann zur Bestimmung der Winkel ω_1, ω_2, ω_3, welche die Grenzflächen miteinander einschließen, die Beziehung



Figur 396.

$$(18) \quad \sin\omega_1 : \sin\omega_2 : \sin\omega_3 = \alpha_{23} : \alpha_{31} : \alpha_{12},$$

die in Verbindung mit $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = 2\pi$ zu deren Berechnung ausreicht. Damit sich das erwähnte Dreieck bei gegebenen Größen von α_{12}, α_{23}, α_{31} überhaupt konstruieren läßt, darf keine von den letzteren größer als die Summe der zwei anderen sein. Ist z. B. $\alpha_{13} > \alpha_{23} + \alpha_{12}$, so wird die Flüssigkeit (2) zu einer dünnen Schicht zwischen (1) und (3) ausgezogen. Demnach kann eine Flüssigkeit (2) auf einer anderen (1) nur dann in begrenzten Tropfen mit endlichem Randwinkel schwimmen, wenn die Grenzflächenspannung α_{12} größer ist als die Differenz $\alpha_1 - \alpha_2$ der Oberflächenspannungen der beiden Flüssigkeiten gegen Luft[2] (vgl. auch V, 4, VI, 3). Der Randwinkel ω_2 des schwimmenden Tropfens bestimmt sich dann durch $\cos\omega_2 = (\alpha_1{}^2 - \alpha_2{}^2 - \alpha_{12}^2)/2\,\alpha_2\,\alpha_{12}$.

Der obige Satz über die Winkel, unter denen Flüssigkeitsgrenzflächen zusammenstoßen können, gilt natürlich auch für Flüssigkeitslamellen. Bestehen dieselben aus der gleichen Flüssigkeit, so werden also drei Lamellen unter Winkeln von 120°, vier unter Winkeln von 90°, n unter solchen von $2\pi/n$ zusammenstoßen können; doch ist im Falle $n > 3$ das Gleichgewicht nicht mehr stabil. In einem Punkte können im stabilen Gleichgewicht höchstens vier Lamellen zusammentreffen und zwar unter gleichen Raumwinkeln.[3]

III. Bestimmung der Gestalt von Flüssigkeitsoberflächen in speziellen Fällen.

Die Integration der Differentialgleichung (13) ist bisher nur in wenigen einfachen Fällen gelungen; in Strenge nur für einfach gekrümmte Oberflächen, sowie in dem Falle, daß die Schwere zu vernachlässigen ist (d. i. bei Lamellen oder bei der PLATEAUschen Versuchsanordnung), ferner in Annäherung für den praktisch wichtigsten Fall von Rotationsflächen. — Wir werden im folgenden immer an die Differentialgleichung (13) der freien Flüssigkeitsoberfläche anknüpfen, da aus dem Vergleich von (13) und (13a) ersichtlich ist, daß die Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten genau ebenso zu behandeln ist, nur mit Ersetzung der Konstante $\alpha/g\sigma$ durch $\alpha_{12}/g(\sigma_1 - \sigma_2)$.

1. Einfach gekrümmte Flächen.

Wenn in eine in horizontaler Richtung sich ins Unendliche erstreckende Flüssigkeitsmasse starre Körper eintauchen, die von zylindrischen Flächen mit

[1] G. QUINCKE, Göttinger Nachr. 1869. p. 400. — [2] G. QUINCKE, Göttinger Nachr. 1869, p. 401; POGG. Ann. 139. 60. 1870. — [3] E. LAMARLE, Sur la stabilité des systèmes liquides en lames minces (Mém. acad. Belg. 35. 1865; 36. 1867). — J. PLATEAU, Statique des liquides 1. Chap. V.

parallelen, horizontalen Erzeugenden begrenzt sind, so muß nach Symmetrie auch die freie Flüssigkeitsoberfläche eine solche zylindrische Fläche sein; sie besitzt also einfache Krümmung, d. h. der eine Hauptkrümmungsradius ist durchweg unendlich. Man braucht dann nur ihre Durchschnittskurve mit einer zu den geradlinigen Erzeugenden senkrechten Ebene, welche wir zur XZ-Ebene wählen, zu bestimmen. Für diese Kurve, deren Krümmungsradius R sei, folgt aus (13′) die Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\frac{\alpha}{R} + \sigma g z = 0 \quad , \tag{19}$$

welche sich, wenn man den Neigungswinkel τ der Tangente gegen die X-Achse einführt und $\operatorname{tang} \tau = dz/dx = p$ setzt, auch schreiben läßt:

$$\alpha \frac{d \sin \tau}{dx} = \sigma g z \qquad \text{oder} \qquad \alpha \frac{d}{dx}\left(\frac{p}{\sqrt{1+p^2}}\right) = \sigma g z \quad , \tag{19′}$$

da der mit $+R$ bezeichnete Krümmungsradius $= -(d\tau/ds)$ ist.[1] Multipliziert man (19′) mit $dx \cdot \operatorname{tg} \tau = dz$, so erhält man die Gleichung

$$\alpha \sin \tau \, d\tau = \sigma g z \, dz \quad ,$$

welche integriert ergibt

$$-\alpha \cos \tau = \tfrac{1}{2} \sigma g z^2 + C_1 \quad . \tag{20}$$

Die hierin auftretende erste Integrationskonstante bestimmt sich, falls die Fläche die Niveauebene schneidet, am besten durch den Winkel τ^0, unter dem dieses Schneiden erfolgt, und anderenfalls durch diejenige Höhe h, in welcher die Tangente horizontal wird.

A) Wir wollen jedoch zunächst den Grenzfall betrachten, daß die zu bestimmende Fläche sich der Niveauebene asymptotisch nähert, ein Fall, der offenbar dann vorliegt, wenn die Flüssigkeit nur einseitig durch einen zylindrischen festen Körper begrenzt wird und sich nach der anderen Seite (z. B. der $+X$-Achse) ins Unendliche erstreckt; denn in sehr großer Entfernung von der festen Wand muß deren Einfluß auf die Gestalt der freien Flüssigkeitsoberfläche verschwinden, letztere also in die Niveauebene übergehen. Es muß also der Gleichung (20) durch das Wertepaar $\tau = 0$, $z = 0$ genügt werden, woraus für die Konstante C_1 der Wert $-\alpha$ folgt; somit ist die erste Integralgleichung von (13′) in diesem Falle:

$$\alpha(1 - \cos \tau) = \tfrac{1}{2} \sigma g z^2 \tag{21}$$

oder

$$z = \pm a \sqrt{2} \cdot \sin \frac{\tau}{2} \quad , \tag{21′}$$

wo gesetzt ist[2]

$$a = \sqrt{\frac{2\alpha}{g\sigma}} \quad . \tag{22}$$

---

[1] Die Differentialgleichung (19′) ist dieselbe, welche die Gleichgewichtsform eines unendlich dünnen, ursprünglich geradlinigen elastischen Stabes bestimmt, der durch zwei entgegengesetzte, zur X-Achse parallele, an seinen Enden angreifende Kräfte gebogen wird (vgl. z. B. A. Love, Treatise on the math. theory of elasticity **2**. Art. 227—229. Cambridge 1893). Eine weitere mechanische Analogie ergibt sich, wenn man die Differentialgleichung in der Form $\alpha \frac{d\tau}{ds} = \sigma g z$ nochmals nach s differenziert; die so erhaltene Differentialgleichung $\alpha \frac{d^2 \tau}{ds^2} = \sigma g \sin \tau$ stimmt nämlich überein mit derjenigen der Pendelschwingungen, wobei $\pi - \tau$ den Ausschlagswinkel, s die Zeit bedeuten würde. — [2] Die hierdurch definierte Konstante a^2 wird, allerdings nicht sehr glücklich, als „spezifische Kohäsion" der Flüssigkeit bezeichnet.

Hieraus folgt, daß die größte Höhe über bezw. Tiefe unter dem Niveau, welche die Flüssigkeitsoberfläche in dem betrachteten Falle erreichen kann, $= a\sqrt{2}$ ist; dieselbe entspricht einem Punkte der Profilkurve, in welchem diese eine horizontale Tangente besitzt ($\tau = \pi$); ein Kurvenpunkt, in welchem die Tangente vertikal ist ($\tau = \pi/2$), liegt dagegen im Abstand a von der Niveauebene.

Um die Kurvengleichung selbst zu finden, löse man die Gleichung (21), welche man schreiben kann

$$\frac{1}{\sqrt{1+p^2}} = 1 - \frac{z^2}{a^2} \quad ,$$

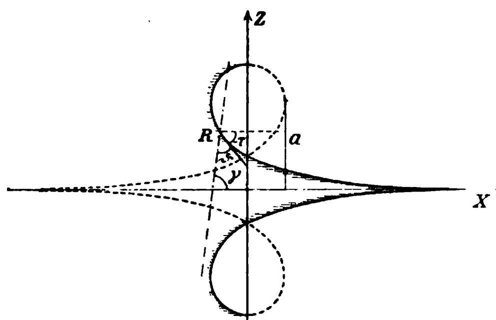
nach p auf; man erhält dann

$$(21\text{a}) \qquad p = \frac{dz}{dx} = \pm \frac{\frac{z}{a}\sqrt{2-\left(\frac{z}{a}\right)^2}}{\left(1-\frac{z^2}{a^2}\right)} \quad .$$

Wenn, unserer Festsetzung gemäß, X nach der Seite des unendlichen Niveaus hin wachsen soll, so müssen dz/dx und z jedenfalls entgegengesetztes Vorzeichen haben: es gilt dann also in vorstehender Formel nur das untere Vorzeichen. Die Ausführung der zweiten Integration ergibt dann:

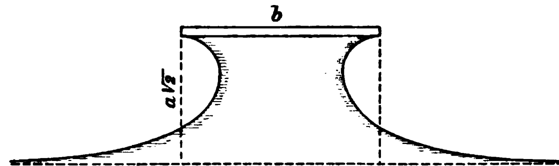
$$(23) \qquad x + c' = \frac{a}{\sqrt{2}}\log\frac{\frac{|z|}{a}}{\sqrt{2}-\sqrt{2-\left(\frac{z}{a}\right)^2}} - a\sqrt{2-\left(\frac{z}{a}\right)^2} \quad .$$

Die Integrationskonstante c' wird 0, wenn man $x = 0$ setzt für den höchsten (bezw. tiefsten) Punkt der Kurve, für den, wie oben gezeigt, $|z| = a\sqrt{2}$ ist. Wenn auch negatives Vorzeichen von $\sqrt{2-(z/a)^2}$ zugelassen wird, so stellt Gleichung (23) eine Kurve mit einer Schleife oberhalb der X-Achse und eine ebensolche, spiegelbildlich gleiche unterhalb der letzteren dar, welche beide die positive und negative X-Achse zur Asymptote besitzen (siehe Figur 397). Welcher Teil von dieser Kurve als Durchschnittskurve der freien Flüssigkeitsoberfläche in Betracht kommt, bestimmt sich nun durch die Oberflächengestalt des die letztere begrenzenden festen zylindrischen Körpers vermittelst der Bedingung des konstanten Randwinkels. Es sei, um dies am einfachsten Beispiel zu erläutern, der in die Flüssigkeit eintauchende starre Körper eine ebene, zur Y-Achse parallele Platte, welche nach rechts unter dem Winkel γ geneigt ist; dann wird die Querschnittskurve der sich von rechts her bis an die Plattenoberfläche erstreckenden Flüssigkeitsoberfläche von demjenigen Teile der in Figur 397 ausgezogenen Kurve gebildet, der in einem Punkte R endigt, wo $\tau = \gamma + \vartheta - \pi$ ist, unter ϑ den durch (17) bestimmten Randwinkel verstanden. Dieser Punkt R, welcher die Spur der Berührungslinie der Flüssigkeitsoberfläche mit der Platte bedeutet, liegt auf dem oberen Kurven-



Figur 397.

zweig, wenn $\gamma < \pi - \vartheta$, auf dem unteren, wenn $\gamma > \pi - \vartheta$ ist; die Flüssigkeit wird also durch die Kapillarwirkung an der Platte im ersteren Falle gehoben, im letzteren herabgedrückt. Ist speziell die Platte vertikal, also $\gamma = \pi/2$, so findet Hebung statt bei spitzem, Depression bei stumpfem Randwinkel. Im Falle einer benetzten vertikalen Platte ist die Hebung der Randlinie gleich der durch (22) definierten Größe a; dasselbe gilt natürlich von der Depression an einer vertikalen Wand im Falle eines Randwinkels von 180°. Die größte mögliche Hebung an einer benetzten Platte erhält man für $\gamma = 0$, da dann $\tau = -\pi$ wird, was dem höchsten Punkt der oberen Kurve (in Figur 397) entspricht; diese maximale Hebung einer mit dem unendlichen horizontalen Niveau zusammenhängenden zylindrischen Flüssigkeitsoberfläche ist zufolge (21') gleich $a\sqrt{2}$. Wenn demnach eine horizontale Platte von der Gestalt eines sehr langen Parallelstreifens mit der ursprünglich horizontalen Oberfläche einer sie benetzenden Flüssigkeit in Berührung gebracht und dann, während sie immer horizontal bleibt, sukzessive gehoben wird, so wird die Flüssigkeit in dem Moment, wo die Höhe $a\sqrt{2}$ über dem Niveau erreicht ist, abreißen müssen. Der Durchschnitt der Flüssigkeitsoberfläche besteht in dieser Grenzlage auf der rechten Seite des Parallelstreifens aus der ganzen ausgezogenen, auf der linken aus der ganzen punktierten Hälfte der oberen Kurve der Figur 397, welche beiden Hälften um die Breite der Platte auseinandergerückt zu denken sind (siehe Figur 398). Es läßt sich durch Berechnung des Integrals $\int z\,dx$ mit Benutzung von (21a) zeigen, daß das ganze pro Längeneinheit der Platte gehobene Flüssigkeitsvolumen dann gleich demjenigen Volumen



Figur 398.

ist, welches vertikal unterhalb der Platte zwischen dieser und der Niveauebene liegt, also $= b\,a\sqrt{2}$, wenn b die Breite der Platte ist. Übrigens ergibt sich dies auch unmittelbar durch die Erwägung, daß das Gewicht der ganzen gehobenen Flüssigkeitsmasse gleich der auf die Platte wirkenden vertikalen Kraftkomponente sein muß, und daß die letztere hier, wo die Oberflächenspannung am Plattenrande keine Vertikalkomponente besitzt, allein durch den hydrostatischen Unterdruck auf der Plattenunterseite bestimmt wird; letzterer ist aber $\bar{z}g\sigma = a\sqrt{2}g\sigma$, und seine Resultierende pro Längeneinheit der Platte also $b\,a\sqrt{2}g\sigma$, das ist das Gewicht des oben bezeichneten Volumens, wenn es von der Flüssigkeit erfüllt wäre. — Solange sich die horizontale Platte in geringerer Höhe als $a\sqrt{2}$ über der Niveauebene befindet, ist der Randwinkel, den die Flüssigkeitsoberfläche mit der unteren Plattenfläche bildet, variabel, da dann der p. 1129 besprochene Fall vorliegt, daß die Randkurve mit einer Kante der Oberfläche des starren Körpers zusammenfällt. Ist die Dicke der Platte nicht verschwindend klein, und wird die letztere seitlich von zwei vertikalen Ebenenstreifen begrenzt, so wird die Randlinie der (benetzenden) Flüssigkeit bei Senkung der Platte, wenn $\bar{z} < a$ wird, auf die Kante der oberen Plattenfläche übergehen.

Die vorstehenden Resultate sind annähernd auch noch zutreffend für eine kreisförmige Platte von so großem Radius ϱ, daß $1/\varrho$ neben dem reziproken Krümmungsradius eines Meridianschnitts der entstehenden Flüssigkeitsoberfläche

vernachlässigt werden kann[1]; denn dann stimmt dieser Meridianschnitt merklich mit dem zuvor diskutierten Querschnitt der einfach gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche überein. Diese Erwägung findet praktische Anwendung bei der Bestimmung der Kapillarkonstanten mittels großer kreisförmiger „Adhäsionsplatten" (siehe IV, 3).

B) Der Fall, daß die Oberfläche an einer nicht in der Niveauebene liegenden Stelle eine horizontale Tangente besitzt, liegt z. B. vor, wenn zwei parallele Platten von gleicher Oberflächenbeschaffenheit in die unbegrenzte Flüssigkeit eintauchen. Ist h die Höhe der Stelle, wo $\tau = 0$ ist, über dem Niveau, so ergibt sich für die Konstante in (20) der Wert $-\alpha - \frac{1}{2}\sigma g h^2$, also

$$(24)\qquad \alpha(1-\cos\tau) = \tfrac{1}{2}\sigma g(z^2 - h^2) \quad , \qquad z = \sqrt{h^2 + 2a^2\sin^2\frac{\tau}{2}} \quad .$$

Um auch x als Funktion von τ darzustellen, setze man den hieraus folgenden Ausdruck für dz in $dx/dz = \operatorname{cotg}\tau$ ein; dies gibt, wenn man überall den halben Winkel τ einführt, die Differentialgleichung

$$dx = a^2 \frac{1 - 2\sin^2\frac{\tau}{2}}{\sqrt{h^2 + 2a^2\left(1-\cos^2\frac{\tau}{2}\right)}}\, d\frac{\tau}{2}$$

$$= -a^2 \frac{d\cos\frac{\tau}{2}}{\sqrt{1-\cos^2\frac{\tau}{2}}\sqrt{h^2 + 2a^2 - 2a^2\cos^2\frac{\tau}{2}}} + 2a^2 \frac{\sqrt{1-\cos^2\frac{\tau}{2}}}{\sqrt{h^2 + 2a^2 - 2a^2\cos^2\frac{\tau}{2}}}\, d\cos\frac{\tau}{2} \,.$$

Definiert man eine Konstante k durch

$$k^2 = \frac{2a^2}{h^2 + 2a^2} \quad ,$$

schreibt $\cos\frac{\tau}{2} = t$ und setzt $x = 0$ für $\tau = 0$, so erhält man durch Integration:

$$(25)\qquad x = \frac{ak}{\sqrt{2}}\left\{\left(\frac{2}{k^2} - 1\right)\int_{\cos\tau/2}^{1} \frac{dt}{\sqrt{1-t^2}\sqrt{1-k^2t^2}} - \frac{2}{k^2}\int_{\cos\tau/2}^{1} \frac{\sqrt{1-k^2t^2}}{\sqrt{1-t^2}}\,dt\right\} \quad ;$$

die x-Koordinate ist somit als Funktion von $\tau/2$ durch die Differenz eines elliptischen Integrals erster Art und eines solchen zweiter Art mit dem Modul k dargestellt. Da demgemäß τ und folglich auch z eine periodische Funktion von x ist, so erstreckt sich die Kurve, deren Koordinaten durch (24) und (25) gegeben sind, ins Unendliche nach der Seite der positiven und negativen x, während z nur zwischen den Grenzen h und $\sqrt{h^2 + 2a^2}$ oszilliert; dabei besitzt die Kurve unendlich viele Schleifen ähnlicher Art, wie die unter A betrachtete Kurve deren eine besitzt. Betrachtet man (bei gegebenem a) h oder k als variabelen Parameter, so erhält man eine unendliche Schar solcher Kurven oberhalb der x-Achse und, negativem Vorzeichen von h und somit von z entsprechend, eine ebensolche, dazu spiegelbildliche Kurvenschar unterhalb derselben. Die Diskussion der Ausdrücke (24) und (25) zeigt, daß mit wachsendem h sowohl

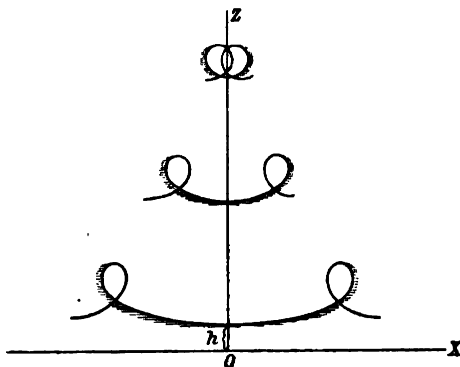
[1] Dieser Krümmungsradius ist, wie aus (19) und (21) folgt, in dem Punkte mit vertikaler Tangente $= a/2$, im höchsten Punkte der Kurve $= a/2\sqrt{2}$. Der Plattenradius muß also sehr groß im Verhältnis zu a sein, damit die obige Annäherung zulässig ist.

die Höhe $\bar{z} - h$ der Kurven als der Abstand benachbarter Schleifen beständig abnimmt (siehe Figur 399). Bei sehr großem h/a findet man in erster Annäherung

$$(26) \qquad z = h + \frac{a^2}{2h}(1 - \cos\tau) \quad , \qquad x = \frac{a^2}{2h}\sin\tau \quad ,$$

d. h. die Kurve wird nahezu ein Kreis vom Radius $a^2/2h$, dessen tiefster Punkt in der Höhe h über dem Niveau liegt.

Welche Kurve der Schar, und welcher Teil der betreffenden Kurve, als Profilkurve der Flüssigkeitsoberfläche in Betracht kommt, hängt von den gegebenen Begrenzungsbedingungen ab, und durch diese bestimmt sich also auch der Parameter h. Nehmen wir als Beispiel den Fall, daß die Flüssigkeitsoberfläche beiderseits durch zwei gleiche, vertikalstehende Platten von gegebenem Abstand d begrenzt ist, für welche der Randwinkel ϑ einen gegebenen Wert hat. Dann hat man diejenige Kurve der unendlichen Schar auszusuchen, bei welcher den Werten $\tau_1 = (\pi/2) - \vartheta$ bezw. $\tau_2 = \vartheta - (\pi/2)$ zufolge (25) die Werte $x_1 = + d/2$, $x_2 = - d/2$ zugehören; dies wird eine Kurve der oberen oder unteren Schar sein, je nachdem der Randwinkel spitz oder stumpf ist. Im Falle eines sehr kleinen Plattenabstandes wird nach dem oben Gesagten h groß sein und folglich in erster Annäherung nach (26)



Figur 399.

$$(27) \qquad x_1 - x_2 = d = \frac{a^2}{h}\cos\vartheta \quad .$$

Der tiefste Punkt der Flüssigkeitsoberfläche zwischen den Platten (des Meniskus) liegt danach im Abstand $\frac{a^2}{d}\cos\vartheta$ vom unendlichen Niveau. Speziell zwischen benetzten Platten ist dieser Abstand oder die „Steighöhe“ h der Flüssigkeit

$$(27a) \qquad h = \frac{a^2}{d} \quad .$$

Da sie umgekehrt proportional dem Plattenabstand ist, so bildet zwischen zwei vertikalen Platten, die nicht genau parallel sind, sondern unter einem sehr spitzen Winkel in einer vertikalen Kante zusammenstoßen, der Meniskus nahezu eine gleichseitige Hyperbel, deren eine Asymptote die gemeinsame Kante der Platten ist, während die andere in der Niveauebene liegt.

Die Näherungsformel (27) für die Steighöhe ergibt sich übrigens auch ohne vorherige Bestimmung der Oberflächengestalt einfach aus der Erwägung, daß die Vertikalkomponente des gesamten Zuges, den die an den Randlinien der Oberfläche angreifende Oberflächenspannung ausübt, dem Gewicht der ganzen über das Niveau gehobenen Flüssigkeitsmasse gleich sein muß. Denn, auf die Längeneinheit der Platten bezogen, ist jener vertikale Zug $2\alpha\cos\vartheta$, und das Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule $g\sigma\left\{hd + \int_{-1/2 d}^{+1/2 d}(z - h)\,dx\right\}$; bei Vernachlässigung des zweiten Gliedes in der Klammer, d. h. des zwischen der Horizontalebene $z = h$ und der Flüssigkeitsoberfläche liegenden kleinen Volums, gilt also:

$$h d = \frac{2\alpha}{g\sigma} \cos \vartheta \quad ,$$

d. i. aber mit Rücksicht auf (22) wieder die Gleichung (27). Eine zweite Annäherung wird man erhalten, wenn man das Volum $\int (z - h)\, dx$ unter Annahme der ersten Annäherung für die Oberflächenkurve, wonach dieselbe ein Kreis ist, berechnet; dies ergibt z. B. für den Fall $\vartheta = 0$:

(27'a) $$h = \frac{a^2}{d} - d\,\frac{4 - \pi}{8} \quad .$$

Weitere Fälle, in denen die durch (24) und (25) bestimmte Oberflächengestalt auftritt, sind zylindrische Tropfen, die aus einem langen horizontalen Spalte nach oben, oder Luftblasen, die aus einem ebensolchen in die unterhalb befindliche Flüssigkeit austreten. Bei gleichen Dimensionen ist die Profilkurve in beiden Fällen die gleiche, nur gehört sie im Falle des „liegenden Tropfens" der unteren, im Falle der Luftblase der oberen Kurvenschar an. Hat der Spalt scharfe Ränder, so bestimmt sich das zur Ausbildung kommende Kurvenstück nicht durch den Randwinkel, sondern durch die Bedingung, durch zwei feste Punkte (die Spuren der Spaltränder) hindurchzugehen, und durch eine zweite Bedingung, z. B. durch gegebenes Volumen der pro Längeneinheit des Spaltes ausgetretenen Flüssigkeit oder Luft, oder durch den Drucküberschuß in dem Tropfen oder in der Blase gegenüber der Umgebung. Für einen zylindrischen auf benetzter horizontaler Unterlage liegenden Tropfen oder für die analoge Luftblase unter einer benetzten horizontalen Platte ist das Volum oder der Druck zur Bestimmung der Querschnittsform allein ausreichend; denn hier kommt als Oberflächenprofil das ganze Kurvenstück zwischen den tiefsten bezw. höchsten Punkten zweier benachbarter Schleifen, die den Werten $\tau = -\pi$ und $\tau = +\pi$ entsprechen, in Betracht, es ist also nur noch der Parameter h der Kurve zu bestimmen. Ist dieser gefunden, so erhält man die halbe Breite des Tropfens oder der Blase aus (25), indem man die untere Grenze der elliptischen Integrale $= \sqrt{\frac{1}{2}}$ setzt, und die Höhe aus (24) als $\bar{z} - h = \sqrt{h^2 + 2a^2} - h$. Umgekehrt kann man, wenn die Breite und Höhe gemessen sind, aus diesen Gleichungen die Größen h und a berechnen; also ließe sich auf diese Messung im Prinzip eine Methode zur Bestimmung der Kapillaritätskonstante gründen, die freilich wegen der Schwierigkeit, genau zylindrische Tropfen oder Blasen herzustellen, eine praktische Bedeutung kaum besitzt.

C) Zylindrische Oberflächen, deren Profilkurven Wendepunkte besitzen. Wenn die Profilkurve der zylindrischen Flüssigkeitsoberfläche die Niveauebene schneidet, so muß dieser Schnittpunkt ein Wendepunkt der Kurve sein, da der Krümmungsradius zufolge (19) beim Durchgang durch die Ebene $z = 0$ das Vorzeichen wechselt. Ist γ der Neigungswinkel der Tangente in einem dieser Wendepunkte gegen die Niveauebene (oder X-Achse), so bestimmt sich die Konstante in der ersten Integralgleichung (20) zu $-\alpha \cos \gamma$, und letztere lautet

(28) $$z^2 = a^2 (\cos \gamma - \cos \tau) = 2a^2 \left(\cos^2 \frac{\gamma}{2} - \cos^2 \frac{\tau}{2} \right) \quad .$$

Daraus ist ersichtlich, daß der Winkel τ auf das Intervall

$$\gamma < \tau < 2\pi - \gamma$$

beschränkt ist, dessen Grenzen den beiden möglichen Tangentenrichtungen in den Wendepunkten entsprechen. Nur im Grenzfall $\gamma = 0$, welcher auf die unter A betrachtete logarithmische Kurve führt, kann also τ alle Werte zwischen 0 und 2π durchlaufen, in jedem anderen Falle dagegen nur zwischen obigen Grenzen

oszillieren. Der andere Grenzfall, wo das Intervall für τ unendlich klein wird, tritt ein, wenn γ sich dem Werte π nähert. Dann kann man (19') ersetzen durch

$$2\alpha \frac{d \cos \frac{1}{2}\tau}{dx} = \sigma g a \sqrt{2} \sqrt{\cos^2 \frac{\gamma}{2} - \cos^2 \frac{\tau}{2}} \quad ,$$

und erhält durch Integration

$$x = \frac{a}{\sqrt{2}} \arcsin \frac{\cos \frac{1}{2}\tau}{\cos \frac{1}{2}\gamma} = \frac{a}{\sqrt{2}} \arccos \frac{z}{a\sqrt{2} \cos \frac{1}{2}\gamma} \quad ;$$

die Kurve ist dann also eine sehr flache Kosinuslinie von der Wellenlänge $\pi\sqrt{2}\,a$; die Flüssigkeit liegt dabei auf der oberen Seite der zylindrischen Fläche, deren Querschnitt diese Kurve ist.

Bei beliebigem γ erhält man, indem man dz aus (28) bildet und in die Gleichung $dz = \operatorname{tg} \tau\, dx = \frac{2 \sin \frac{1}{2}\tau \cos \frac{1}{2}\tau}{\cos^2 \frac{1}{2}\tau - \sin^2 \frac{1}{2}\tau} dx$ einsetzt:

$$dx = \frac{a}{\sqrt{2} \cos \frac{1}{2}\gamma} \frac{(1 - 2\sin^2 \frac{1}{2}\tau)\, d\frac{1}{2}\tau}{\sqrt{1 - \frac{\cos^2 \frac{1}{2}\tau}{\cos^2 \frac{1}{2}\gamma}}}$$

oder, wenn man durch die Definitionsgleichung

$$\sin \varphi = \frac{\cos \frac{1}{2}\tau}{\cos \frac{1}{2}\gamma}$$

eine neue Variabele φ einführt,

$$dx = \pm a\sqrt{2} \sqrt{1 - \cos^2 \tfrac{1}{2}\gamma \sin^2 \varphi} \cdot d\varphi \mp \frac{a}{\sqrt{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \cos^2 \frac{1}{2}\gamma \sin^2 \varphi}} \quad .$$

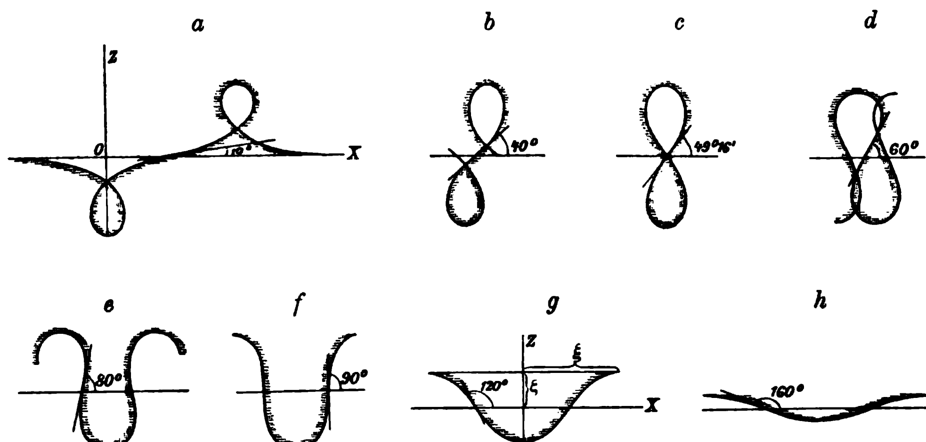
Legt man die Z-Achse durch einen der tiefsten Punkte der Kurve, so ist $x = 0$ für $\tau = \pi$, die untere Integrationsgrenze also $\varphi = 0$, und es wird

(29) $$x = a\sqrt{2} \{ -\tfrac{1}{2} F(\varphi, k) + E(\varphi, k) \} \quad ,$$

wo $F(\varphi, k)$ und $E(\varphi, k)$ die elliptischen Integrale erster und zweiter Art (nach Legendre) mit dem Modul $k = \cos(\gamma/2)$ bezeichnen. Die Periodenlänge der Kurve ist das Vierfache des Wertes von x für $\varphi = \pi/2$ (oder $\tau = \gamma$), also $a\sqrt{2}(2K - 4E)$, wo K und E die vollständigen elliptischen Integrale sind; ihre ganze Höhe ist $2a\sqrt{2}\cos(\gamma/2)$.

Die Kurve, deren Koordinaten durch (28) und (29) ausgedrückt sind, besitzt verschiedenen Charakter je nach dem Werte des Neigungswinkels γ der Wendetangente. Ist γ klein, so besitzt die Kurve Schleifen, die abwechselnd oberhalb und unterhalb der Niveauebene liegen, wie Figur 400*a* (p. 1138) für $\gamma = 10^0$ zeigt, in der, wie in den folgenden Figuren, die Schraffierung andeutet, auf welcher Seite der Kurve die Flüssigkeit liegt. Wächst γ, so rücken die Schleifen immer näher aneinander (vgl. Figur 400*b*, die für $\gamma = 40^0$ gezeichnet ist), während die Knotenpunkte (in denen die Kurve sich selbst schneidet) sich der X-Achse nähern. Für einen speziellen Winkel γ, der ungefähr $= 49^0 16'$ ist, decken sich alle Schleifen, und alle Knotenpunkte fallen in einen Punkt der X-Achse zusammen, so daß die ganze Kurve sich auf eine einzige lemniskatenähnliche Doppelschleife reduziert (Figur 400*c*). Wird γ noch größer, so rücken die Schleifen wieder auseinander, wobei ihre Höhe größer als die halbe Kurvenhöhe wird und sie demgemäß übereinandergreifen, so daß immer zwei Knotenpunkte auf derselben Seite der X-Achse übereinander zu liegen kommen (Figur 400*d*, gültig für $\gamma = 60^0$). Bei einem gewissen Werte von γ (ungefähr $62^1/_2{}^0$) fallen diese beiden Knoten-

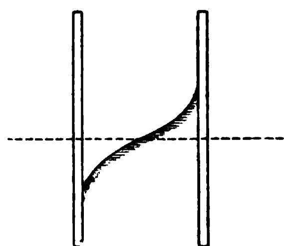
punkte zusammen, so daß die benachbarten Schleifen sich eben noch berühren, und bei noch größerem γ öffnen sich die Schleifen (Figur 400*e*, wo $\gamma = 80^0$). Die Kurven von diesem Typus besitzen noch auf jeder halben Periodenbreite zwei Punkte mit vertikalen Tangenten, solange $\gamma < \pi/2$ ist; für $\gamma = \pi/2$ rücken diese zwei Punkte in den Wendepunkt zusammen (Figur 400*f*). Von da an,



Figur 400.

d. h. für $\gamma > \pi/2$, existieren überhaupt keine vertikalen Tangenten mehr und man erhält Kurven (vgl. Figur 400*g* und 400*h*) vom Typus einer Wellenlinie, die bei weiterwachsendem γ immer flacher und niedriger, und dabei einer Kosinuslinie immer ähnlicher werden (vgl. die Bemerkung p. 1137 über den Grenzfall $\gamma = \pi$). Die Höhe der ganzen Kurve nimmt übrigens, während γ von 0 bis π wächst, beständig ab, da sie nach Gleichung (28) gleich $2a\sqrt{2}\cos(\gamma/2)$ ist.

Zylindrische Flüssigkeitsoberflächen, welche Profilkurven der in C betrachteten Art besitzen, kommen vor zwischen zwei parallelen Platten, von denen die eine benetzt wird, die andere nicht (siehe Figur 401), sowie bei den hängenden Tropfen, die man erhalten würde, wenn man die Flüssigkeit aus einem langen Spalte im Boden eines Troges austreten ließe, oder bei Luftblasen, die aus einem solchen Spalt nach oben austreten. Im ersteren Falle bestimmt sich das zur Ausbildung kommende Kurvenstück durch den Abstand und den Neigungswinkel der Platten und durch die Randwinkel an ihnen. Bei vertikalen Platten und den Randwinkeln 0 und 180^0 z. B. muß die Profilkurve der zwischenliegenden Flüssigkeitsoberfläche zu denjenigen mit vertikalen Tangenten, für die $\gamma < \pi/2$ ist, gehören und bestimmt sich durch die Bedingung, daß der horizontale Abstand zweier aufeinanderfolgender Punkte mit vertikalen Tangenten (zwischen denen $\gamma < \tau < \pi/2$ ist) gleich dem gegebenen Plattenabstand d sein muß; der Neigungswinkel γ würde also zu berechnen sein aus der Gleichung



Figur 401.

$$\tfrac{1}{2} d = a\sqrt{2}\{\tfrac{1}{2}F(\varphi_1, k) - E(\varphi_1, k)\} \quad ,$$

worin $\varphi_1 = \arcsin \dfrac{\sqrt{\frac{1}{2}}}{\cos\frac{1}{2}\gamma}$, $k = \cos\frac{1}{2}\gamma$ ist.

Der Fall des hängenden Tropfens ist von F. NEUMANN[1] eingehend untersucht worden. Tritt der Tropfen aus einem Spalte mit scharfen Rändern aus, so ist sein Randwinkel innerhalb gewisser Grenzen unbestimmt (vgl. p. 1129), und zur Bestimmung der Tropfenform müßte außer der Spaltbreite etwa noch der Druck in der Austrittsöffnung gegeben sein. Die Profilkurve kann dann auch dem Typus B ohne Wendepunkt angehören, und zwar wird sie dann von einem Stück der Schleife einer Kurve gebildet, die der unterhalb der X-Achse liegenden Schar angehört. Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn es sich um einen Tropfen einer benetzenden Flüssigkeit handelt, der an einer Horizontalebene hängt. Dann wird das Profil des Tropfens jedenfalls von einer Kurve mit Wendepunkten gebildet, und zwar von einem Stück von der ganzen Periodenlänge, welches zwischen zwei Gipfelpunkten der Kurve liegt (wie Figur 400g oder 400h); es ist aus dem p. 1138 Gesagten ersichtlich, daß hierbei nur solche Kurven in Betracht kommen können, bei denen $\gamma > 62^1/_2{}^0$ ist. Diese Kurven wären, da die Breite des Tropfens nicht vorgeschrieben ist, an und für sich sämtlich mögliche Gleichgewichtsformen, sie entsprechen aber nicht alle stabilem Gleichgewicht und können daher tatsächlich nicht alle vorkommen. Als gegebene Größe, durch welche sich die Tropfengestalt bestimmt, kann hier am besten das Volumen pro Längeneinheit betrachtet werden, also die Größe

$$V = \int_{-\xi}^{+\xi} (\zeta - z)\, dx \quad ,$$

wenn 2ξ die ganze Breite des Tropfens, 2ζ den Abstand seines tiefsten Punktes von der Horizontalebene, an der er hängt, bezeichnet (vgl. Figur 400g, p. 1138).

Für dieses Volumen ergibt sich nun ein einfacher Ausdruck mit Hilfe der Differentialgleichung (19'), aus welcher allgemein folgt

$$\int_{(1)}^{(2)} z\, dx = \frac{\alpha}{\sigma g} [\sin \tau]_1^2 = \tfrac{1}{2} a^2 [\sin \tau]_1^2 \quad ,$$

also im vorliegenden Falle, wo an beiden Grenzen $\sin \tau = 0$ ist,

$$\int z\, dx = 0 \quad , \qquad V = 2\zeta\xi \quad ;$$

das Volum des ganzen Tropfens pro Längeneinheit ist also die Hälfte des Volums des rechtwinkligen Parallelepipeds von gleicher Länge, Breite und Höhe. Dieser Satz folgt übrigens auch aus der Überlegung, daß das Gewicht des Tropfens gleich sein muß dem gesamten auf seine Haftfläche wirkenden negativen Druck, welcher, da der Druck im Niveau des Wendepunkts 0 ist, durch $g\sigma\zeta$ multipliziert mit der Breite 2ξ der Haftfläche gegeben ist. Setzt man noch für ζ und ξ ihre aus (28) und (29) folgenden Werte ein, so wird

$$(30) \qquad V = 4a^2 k (2E - K) \quad , \qquad \text{wo } k = \cos\frac{\gamma}{2} \quad .$$

Die Berechnung dieses Ausdrucks zeigt nun, daß V ein Maximum $\overline{V} = 2{,}606\, a^2$ erreicht, wenn der Winkel $\gamma = 108^0 56'$ ist, und daß zu irgend einem kleineren Werte V zwei Werte von γ, also zwei verschiedene Formen des Tropfenprofils gehören. Von diesen ist aber nur die breitere und flachere stabil. Die Grenzform, für welche V jenen Maximalwert erreicht, besitzt die Breite $8{,}16\, a$ und die Höhe $1{,}65\, a$, d. i. z. B. für Wasser 12,2 mm und 6,4 mm. Hat ein zylindrischer, an einer benetzten Horizontalebene hängender Tropfen durch

[1] F. NEUMANN, Vorlesungen über Kapillarität, Kap. V.

sukzessive Flüssigkeitszufuhr diese Größe erreicht, so muß er bei weiterer Zufuhr abreißen. Dies geschieht in Wirklichkeit, indem ein Rest der Flüssigkeit als flacherer Tropfen hängen bleibt; über die Größe dieses Restes gibt aber die Kapillaritätstheorie keinen Aufschluß, da es sich bei dem Abreißen um einen dynamischen Vorgang handelt. (Weiteres über die entsprechende Frage bei Rotationstropfen siehe unter 2 B und IV, 7.)

2. Rotationsflächen.

Der praktisch wichtigste Fall ist der, daß die Flüssigkeitsoberfläche eine Rotationsfläche mit vertikaler Achse ist, wie sie es zufolge der Symmetrie ihrer Begrenzung z. B. sein muß in einer vertikalen Röhre von kreisförmigem Querschnitt oder bei Tropfen oder Blasen, die aus einer solchen Röhre austreten. Bezeichnet r den Abstand eines Oberflächenpunktes von der Rotationsachse, und hat τ die frühere Bedeutung, so ist der reziproke Krümmungsradius der Meridiankurve

$$\frac{1}{R} = -\frac{d\sin\tau}{dr} \quad ; \tag{31}$$

ferner ist der Krümmungsradius R' der zur Meridianebene senkrechten Krümmungslinien der Abschnitt der Flächennormale bis zu deren Schnittpunkt mit der Rotationsachse, also

$$\frac{1}{R'} = -\frac{\sin\tau}{r} \tag{31'}$$

(vgl. Figur 402, wo $PM = R$, $PN = R'$, und aus der auch ersichtlich, daß zufolge der früher getroffenen Festsetzung über das Vorzeichen der Krümmungsradien auch hier das negative Zeichen zu nehmen ist). Demnach lautet jetzt die Differentialgleichung (13):

$$\alpha\left\{\frac{\sin\tau}{r} + \frac{d\sin\tau}{dr}\right\} = \sigma g(z - z^0)$$

oder

$$\frac{d(r\sin\tau)}{r\,dr} = \frac{2}{a^2}(z - z^0) \tag{32}$$

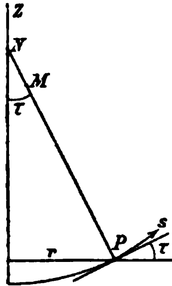
oder auch

$$\frac{1}{r}\,\frac{d}{dr}\left\{\frac{r\frac{dz}{dr}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dr}\right)^2}}\right\} = \frac{2}{a^2}(z - z^0) \quad . \tag{32'}$$

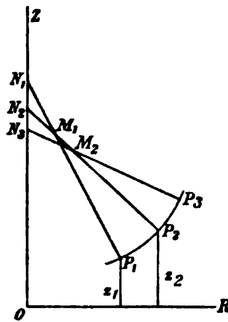
Diese Differentialgleichung kann nur durch Näherungsmethoden integriert werden, die je nach den Nebenbedingungen des besonderen Falles verschieden zu wählen sind. Um überhaupt partikuläre Integrale (zunächst ohne Rücksicht auf Nebenbedingungen) zu finden, kann man jedoch ein geometrisches Verfahren anwenden, darin bestehend, daß man die Meridiankurve sukzessive aus kleinen Kreisbögen zusammensetzt.[1] Es seien (Figur 403) irgend ein Kurvenpunkt P_1, sowie der zugehörige Krümmungsmittelpunkt M_1, also auch die für P_1 geltenden Werte $R = R_1 = P_1M_1$ und $R' = R_1' = P_1N_1$ gegeben bezw. willkürlich angenommen. Dann ist ein in P_1 beginnendes Kurvenelement P_1P_2 als Bogen des um M_1

[1] LAPLACE, Connaissance des Temps, 1812. — W. THOMSON (Lord KELVIN), Proc. Roy. Inst. 11. part III. 1886. Popular Lectures 1. Deutsche Ausgabe (1891) p. 24. — C. V. BOYS hat das Konstruktionsverfahren in technischer Hinsicht vereinfacht [Phil. Mag. (5) 36. 75. 1893].

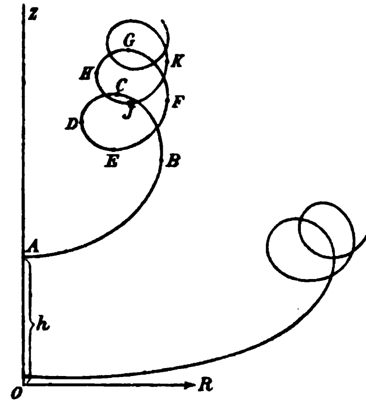
beschriebenen Kreises konstruierbar. Der Abschnitt $P_2 N_2$, den die Achse auf der Verlängerung von $P_2 M_1$ erzeugt, gibt den zu P_2 gehörigen Wert von R', und der für P_2 geltende Wert $R = R_2$ kann nun, nachdem man noch die Differenz der Z-Koordinaten von P_2 und P_1 gemessen hat, aus der Gleichung



Figur 402.



Figur 403.



Figur 404.

berechnet werden, die man erhält, indem man die Gleichung (13′) einmal für den Punkt P_1, sodann für P_2 hinschreibt und diese beiden Gleichungen subtrahiert; man findet so:

$$R_2 = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1'} + \frac{2}{a^2}(z_1 - z_2) - \frac{1}{R_2'}}$$

und kann somit den zu P_2 gehörigen Krümmungsmittelpunkt M_2 der Meridiankurve durch Abtragen der Strecke $P_2 M_2 = R_2$ auf $P_2 N_2$ konstruieren. Nun kann man von P_2 aus das nächste Bogenelement $P_2 P_3$ zeichnen und in derselben Weise fortfahren. Nach diesem Verfahren hat J. Perry auf Veranlassung von Lord Kelvin eine Anzahl mathematisch möglicher Meridiankurven kapillarer Rotationsflächen gezeichnet, von denen in Figur 404 zwei wiedergegeben sind.[1] Das Verfahren versagt nur für Kurvenpunkte, die der Rotationsachse sehr nahe liegen, da dann die Konstruktion der Schnittpunkte N zu ungenau wird; hier muß durch Rechnung nachgeholfen werden (siehe unten, p. 1142).

A. Flüssigkeitsoberfläche in zylindrischen vertikalen Kapillarröhren; liegende Tropfen. — Es handelt sich hier um Flächen, welche die Rotationsachse treffen und zwar senkrecht (da anderenfalls die Fläche dort eine Spitze hätte); also kommen nur solche partikuläre Lösungen von (32) in Betracht, die für $r = 0$ $\tau = 0$ ergeben. Legt man den Koordinatenanfangspunkt in den Schnittpunkt der Fläche mit der Achse (so daß auch $z = 0$ für $r = 0$), und bezeichnet mit R_0 den Absolutwert des Krümmungsradius in diesem Punkte, mit h den Abstand des letzteren von der „Niveauebene“ (siehe p. 1126), so ist

$$-z^0 = h = \frac{a^2}{R_0}$$

und die Differentialgleichung (32) lautet

$$(32'') \qquad \frac{d(r\sin\tau)}{r\,dr} = \frac{2z}{a^2} + \frac{2}{R_0} \quad \text{oder} \quad = \frac{2}{a^2}(z + h) \quad .$$

[1] Zuerst veröffentlicht sind dieselben in der Nature vom 22. u. 29. Juli u. 19. August 1886.

Dieselbe gilt sowohl für eine nach oben konkave Fläche (Meniskus in benetzten Kapillarröhren, Oberfläche von Luftblasen, die unter einer horizontalen Platte liegen) als auch (mit unverändertem Vorzeichen) für eine nach oben konvexe (Oberfläche einer nicht benetzenden Flüssigkeit in einer Röhre oder eines liegenden Tropfens), sofern man in jedem Falle die $+Z$-Achse nach der konkaven Seite hin rechnet (also im zweiten Falle vertikal nach abwärts, entgegen der früheren Festsetzung); denn die betreffenden konkaven und konvexen Flächen sind bei gleichem R_0 spiegelbildlich zueinander in bezug auf die Niveauebene (wie die p. 1134 betrachteten Flächen). Die folgenden Entwickelungen haben also für beide Fälle Gültigkeit. Von der oberen THOMSONschen Kurve in Figur 404 würde in Kapillarröhren der Teil AB, bei liegenden Tropfen der Teil ABC in Betracht kommen. (Über die physikalische Bedeutung der Schleifen dieser Kurve siehe unter C.)

Für den praktisch wichtigsten Bereich $0 < \tau < \pi/2$ läßt sich die Differentialgleichung durch eine konvergierende Reihe nach geraden Potenzen von r integrieren [1], deren Anfangsglieder lauten [2]:

$$z = \frac{r^2}{2R_0} + r^4\left(\frac{1}{8R_0^3} + \frac{1}{16a^2R_0}\right) + \ldots . \tag{33}$$

Auch für die reziproken Krümmungsradien, sowie für $\operatorname{tg}\tau$ oder $\sin\tau$ lassen sich Potenzreihen entwickeln [2]:

$$\frac{1}{|R|} = \frac{1}{R_0}\left\{1 + \frac{3r^2}{4a^2} + \frac{5r^4}{24a^2}\left(\frac{1}{R_0^2} + \frac{1}{2a^2}\right) + \ldots\right\} , \tag{34}$$

$$\frac{1}{|R'|} = \frac{1}{R_0}\left\{1 + \frac{r^2}{4a^2} + \frac{r^4}{24a^2}\left(\frac{1}{R_0^2} + \frac{1}{2a^2}\right) + \ldots\right\} , \tag{34'}$$

$$\sin\tau = \frac{r}{R_0}\left\{1 + \frac{r^2}{4a^2} + \frac{r^4}{24a^2}\left(\frac{1}{R_0^2} + \frac{1}{2a^2}\right) + \ldots\right\} . \tag{35}$$

Aus den Formeln (34) und (34') ist ersichtlich, daß für hinreichend kleine Abstände r die Ungleichung besteht

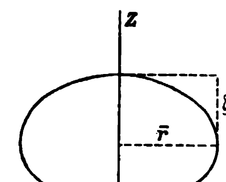
$$\frac{1}{|R|} > \frac{1}{|R'|} > \frac{1}{R_0} ,$$

deren Gültigkeit sich übrigens auf das ganze Bereich $0 < \tau < \pi/2$ erstreckt. Die Gleichung (35) zeigt, mit welchem Genauigkeitsgrade $r/\sin\tau$ als Näherungswert für R_0 gelten kann. SIEDENTOPF [3] hat die Formeln (33) und (34) benutzt, um die Meridiankurve liegender Tropfen, von der Kuppe ausgehend, so weit zu konstruieren, daß für die weitere Fortsetzung die THOMSONsche Konstruktion (siehe oben) mit hinreichender Genauigkeit anwendbar war. Aus den so für einen willkürlich angenommenen Wert a_0^2 von a^2 (und für eine Reihe von R_0-Werten) konstruierten Kurven werden diejenigen für eine beliebige Flüssigkeit von gegebenem a^2 durch Verkleinerung im Verhältnis a/a^0 erhalten. Die Beziehung zwischen größtem Tropfenradius $\bar{r}$ (d. h. dem Wert von r für $\tau = \pi/2$), Krümmungsradius der Kuppe R_0 und spezifischer Kohäsion, die sich aus jenen Kurven ablesen läßt, stellt SIEDENTOPF durch die Interpolationsformel dar

$$a^2 = \frac{\bar{r}^3}{(R_0 - \bar{r})f\left(\frac{\bar{r}}{R_0}\right)} , \text{ wo } f(x) = 2{,}124 + 1{,}0178x \pm \tfrac{1}{8}\sqrt{|1 - 16(x - \tfrac{2}{3})^2|} . \tag{36}$$

[1] K. LASSWITZ, Dissert. Breslau 1873. p. 63. — TH. LOHNSTEIN, Dissert. Berlin 1891. p. 9; WIED. Ann. **54.** 716. 1895. — C. MALTÉZOS, C. R. **118.** 583. 1894. — Der von LASSWITZ gegebene Konvergenzbeweis ist nach LOHNSTEIN (Ann. d. Phys. **22.** 778. 1907) nicht einwandsfrei. — [2] H. SIEDENTOPF, Über Kapillaritätskonstanten geschmolzener Metalle; Dissert. Göttingen 1897. p. 14. — [3] H. SIEDENTOPF, a. a. O. p. 18.

Bashforth und J. C. Adams haben eine große Reihe von Tropfen-Meridiankurven durch mechanische Quadratur der Differentialgleichung (32) berechnet und die Resultate in umfangreichen Tabellen niedergelegt[1], welche ebenfalls unter anderem dazu dienen können, um zusammengehörige Werte der ausgezeichneten Dimensionen eines Tropfens, des Kuppenkrümmungsradius und der Konstante a zu finden. Verschiedene Näherungsformeln für diese Größen von mehr oder weniger beschränkter Anwendbarkeit sind auch von Poisson[2] und A. König[3] abgeleitet worden. Teils mit Hilfe der Siedentopfschen Kurven, teils mittels der von Lohnstein[4] entwickelten Näherungsformeln hat Heydweiller[5] eine Tabelle berechnet, welche für die Werte 0,01, 0,02... bis 0,89 des Verhältnisses der Tropfenhöhe ζ zum größten Radius $\bar{r}$ die entsprechenden Werte von a/ζ angibt; unter ζ ist dabei der vertikale Abstand der Tropfenkuppe über der Ebene des größten Durchmessers verstanden (siehe Figur 405). Jener Tabelle sind folgende Zahlen entnommen:



Figur 405.

$\zeta/\bar{r}$	a/ζ	$\zeta/\bar{r}$	a/ζ	$\zeta/\bar{r}$	a/ζ	$\zeta/\bar{r}$	a/ζ
0,01	0,997	0,25	0,931	0,50	1,001	0,75	1,354
0,05	0,982	0,30	0,931	0,55	1,042	0,80	1,506
0,10	0,963	0,35	0,938	0,60	1,091	0,85	1,735
0,15	0,950	0,40	0,951	0,65	1,153	0,89	2,007
0,20	0,039	0,45	0,972	0,70	1,239		

Es ist hieraus ersichtlich, daß die Tropfenhöhe nicht für unendlich großes $\bar{r}$ am größten ist, sondern ihren Maximalwert ($= 1,074\, a$) bei einem Tropfenradius $\bar{r} = \zeta/0,275 = 3,91\, a$ erreicht.

Eine Integration der Differentialgleichung durch Approximation, die für den Fall enger Kapillarröhren (oder kleiner Tropfen) brauchbar ist, kann in der Weise ausgeführt werden, daß man in (32″) zunächst z neben $h = a^2/R_0$ vernachlässigt und unter Berücksichtigung der Randbedingung integriert (erste Näherung), dann die so erhaltene Funktion $z(r)$ auf der rechten Seite der Differentialgleichung einsetzt und wieder integriert, und so fort.[6] Die so erhaltene erste Näherung für die Meridiankurve ist

$$\sin \tau = \frac{r h}{a^2} \quad ; \tag{37}$$

dies ist die Gleichung eines Kreises vom Radius a^2/h, wobei sich h durch den Röhrenradius ϱ und Randwinkel ϑ gemäß der Formel

$$h = \frac{a^2 \cos \vartheta}{\varrho} \tag{38}$$

bestimmt, die also die erste Näherung für die Steighöhe in einer zylindrischen Kapillarröhre angibt. Setzt man den entsprechenden Ausdruck für z, nämlich

$$z_1 = \frac{\varrho - \sqrt{\varrho^2 - r^2 \cos^2 \vartheta}}{\cos \vartheta} \quad , \tag{39}$$

---

[1] F. Bashforth, An attempt to test the theory of capillary action. Cambridge 1883. Die numerische Integration der Differentialgleichung hat auch C. Runge (Math. Ann. **46.** 167. 1895) behandelt. — [2] S. D. Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris 1831. — [3] A. König, Wied. Ann. **16.** 10. 1882. — [4] Th. Lohnstein, ibid. **53.** 1067. 1894; **54.** 713. 1895. — [5] A. Heydweiller, ibid. **65.** 311. 1898. H. schätzt die Genauigkeit der angegebenen Werte von a/ζ auf einige Tausendstel. — [6] Fr. Neumann, Vorlesungen über Kapillarität, Kap. III, § 4.

in (32″) ein, so folgt durch Integration

$$(37') \qquad r \sin \tau = \frac{h r^2}{a^2} + \frac{r^2 \varrho}{a^2 \cos \vartheta} - \frac{2}{3} \frac{\varrho^3 - (\varrho^2 - r^2 \cos^2 \vartheta)^{3/2}}{a^2 \cos^3 \vartheta}$$

und hieraus vermöge der Bedingung, daß $\tau = (\pi/2) - \vartheta$ sein muß für $r = \varrho$, der zweite Näherungswert für h:

$$(38') \qquad h = \frac{a^2 \cos \vartheta}{\varrho} - \frac{\varrho}{\cos \vartheta} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{1 - \sin^3 \vartheta}{\cos^2 \vartheta} \right) \quad .$$

In dem praktisch wichtigsten Falle, daß der Randwinkel 0 ist, erhält man hieraus die schon von LAPLACE aufgestellte Formel:

$$(38'\text{a}) \qquad h = \frac{a^2}{\varrho} - \frac{1}{3} \varrho \quad ,$$

die sich einfacher auch dadurch ableiten läßt, daß man das gehobene Flüssigkeitsvolumen unter Annahme eines halbkugelförmigen Meniskus ausrechnet und dessen Gewicht gleich dem vertikalen Zuge der Oberflächenspannung $2 \varrho \pi \alpha$ setzt. Als zweite Näherung für die Gleichung der Meridiankurve der kapillaren Oberfläche erhält man in diesem Falle:

$$(39') \qquad z_2 = \varrho - \sqrt{\varrho^2 - r^2} + \frac{2}{3} \frac{\varrho^3}{a^2} \log \frac{\varrho + \sqrt{\varrho^2 - r^2}}{2 \varrho} \quad ,$$

wobei Glieder von der Ordnung $(\varrho/a)^4$ neben 1 vernachlässigt sind.

Endlich ist (im Falle $\vartheta = 0$) die dritte Näherung für h:

$$(38''\text{a}) \qquad h = \frac{a^2}{\varrho} - \frac{1}{3} \varrho + \frac{1}{3} \frac{\varrho^3}{a^2} (\log 4 - 1) \quad .$$

B) Hängende Tropfen. Bedingung des Abtropfens. Hier bildet eine Rotationsfläche, die ebenfalls die Achse schneidet, die freie untere Grenzfläche der Flüssigkeit (oder allgemeiner die Trennungsfläche einer schwereren Flüssigkeit, die auf einer leichteren schwimmt).

Der Winkel τ, so gerechnet wie er früher (p. 1131, 1140) definiert wurde, würde daher hier ein stumpfer oder überstumpfer sein. Wird $\tau - \pi = \tau'$ gesetzt, und die z-Koordinate wie zuvor vom tiefsten Punkte der Oberfläche aus vertikal nach aufwärts positiv gerechnet, so lautet die Differentialgleichung der Meridiankurve:

$$(40) \qquad \frac{d(r \sin \tau')}{r\,dr} = \frac{2}{a^2} (z^0 - z) \quad ,$$

worin die Konstante z^0 durch den Krümmungsradius in der Achse R_0 (positiv gerechnet, wenn die Oberfläche nach unten konvex ist) ausgedrückt werden kann:

$$z^0 = \frac{a^2}{R_0} \quad .$$

Mittels der p. 1140—1141 erörterten THOMSONschen graphischen Methode hat PERRY partikuläre Lösungen dieser Differentialgleichung hergestellt; danach sind die (der p. 1140 zitierten Abhandlung THOMSONs entnommenen) Figuren 406 *a*—*e* gezeichnet, welche in 3,3 facher Vergrößerung Meridianschnitte möglicher Wasseroberflächen am unteren Ende einer zylindrischen Röhre darstellen; die Horizontale durch den Punkt O bezeichnet die Höhe des Niveaus, in welchem der Druck in der Flüssigkeit gleich dem äußeren Druck ist.[1] Als Übergang zwischen den nach unten konvexen und den konkaven Formen kann eine ebene Begrenzungs-

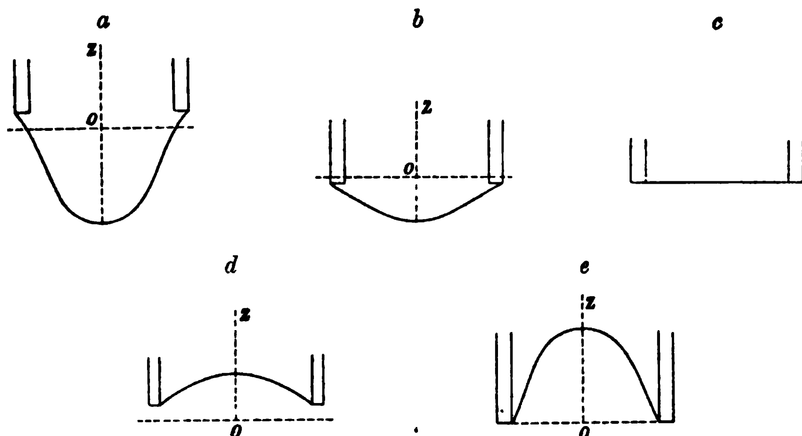
---

[1] J. C. MAXWELL, Cap. action, p. 69; Sc. Papers, p. 585. Vgl. auch H. MINKOWSKI, Math. Encyclop. V, 9. p. 587.

fläche auftreten (Figur 406 *c*); die Stabilitätsbedingung für eine solche ist von MAXWELL aufgestellt worden: es muß der Radius der Öffnung $\bar{r} < 2{,}709\,a$ sein, oder allgemeiner, wenn es sich um die Trennungsfläche zweier verschiedener Flüssigkeiten (deren obere die schwerere ist) handelt,

$$\bar{r} < 2{,}709 \cdot \sqrt{\frac{2\,\alpha_{12}}{g(\sigma_2 - \sigma_1)}} \quad ,$$

eine Folgerung, die mit Beobachtungen von DUPREZ[1] gut übereinstimmt. Numerische Daten enthält für eine Anzahl verschiedener Kurven das p. 1143 erwähnte Tabellenwerk von BASHFORTH und ADAMS, ferner sind solche von



Figur 406.

MATHIEU[2], besonders aber in einer Arbeit von LOHNSTEIN[3] berechnet, deren eigentliches Ziel die theoretische Bestimmung der Größe abfallender Tropfen ist. Es mögen hier zunächst einige Resultate dieser letzteren Untersuchung mitgeteilt werden, die sich auf hängende Tropfen beziehen.

Das Volumen V eines Tropfenabschnittes von der Höhe z läßt sich einfach durch z und die zugehörigen Werte von r und $\sin\tau'$ ausdrücken; es ist nämlich

$$V = \pi\int_0^z r^2\,dz = \pi\,r^2 z - 2\,\pi\int_0^r r\,z\,dr$$

oder mit Benutzung der Gleichung (40):

(41) $$V = \pi\,r[a^2\sin\tau' + r(z - z^0)] = a^2 r\pi\left[\sin\tau' + \frac{r}{a^2}\left(z - \frac{a^2}{R_0}\right)\right] \; .$$

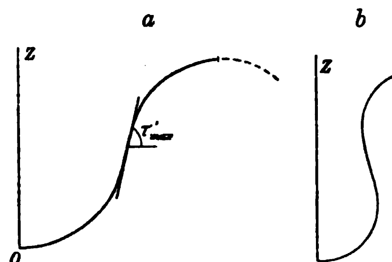
Das Gewicht des Tropfens ist folglich

(41 a) $$G = 2\,r\pi\,\alpha\left[\sin\tau' + \frac{r}{a}\left(\frac{z}{a} - \frac{a}{R_0}\right)\right]$$

und demnach im allgemeinen verschieden von der Vertikalkomponente der am Rande angreifenden Oberflächenspannung, welche $= 2\,r\pi\,\alpha\sin\tau'$ ist. (Vgl. das p. 1139 über zylindrische Tropfen Gesagte). Hängt der Tropfen an einer horizontalen Platte, so ist τ' gleich dem gegebenen Randwinkel, aber r unbestimmt; hängt er dagegen an der scharfrandigen unteren Mündung einer Röhre, so ist

[1] F. DUPREZ, Mém. Acad. Belg. **26.** 1851; **28.** 1854. — [2] E. MATHIEU, Journ. de phys. (2) **3.** 203. 1884. — [3] TH. LOHNSTEIN, Ann. d. Phys. **20.** 237. 1906. Nachträge dazu: ibid. p. 606; **21.** 1030. 1906; **22.** 767. 1907.

umgekehrt r gegeben und τ' unbestimmt. In beiden Fällen genügt also im Prinzip die Angabe von V, um aus (41) in Verbindung mit dem allgemeinen Integral der Differentialgleichung den Parameter R_0 und somit die Tropfengestalt zu bestimmen. LOHNSTEIN hat umgekehrt die Abhängigkeit der letzteren und des Volumens von R_0/a diskutiert, wobei sich folgendes ergab. Solange $a/R_0 < 1,7975$ ist, besitzt die Meridiankurve des Tropfens einen Wendepunkt, in welchem τ' einen Maximalwert, der $< \pi/2$ ist, erreicht (Figur 406 a oder die von LOHNSTEIN für den Fall $a/R_0 = 1,5$ konstruierte Figur 407 a); im weiteren Verlauf würde die Kurve, nachdem τ', wieder auf 0 gesunken, mit abnehmenden Amplituden um die Horizontale $z = a/R_0$ oszillieren. Ist a/R_0 größer als obiger Wert, so tritt der Wendepunkt erst für einen Wert von $\tau' > \pi/2$ ein, und die Kurve besitzt an zwei Stellen vertikale Tangenten (siehe Figur 407 b, die für $a/R_0 = 2,0$ gilt); von der zweiten vertikalen Tangente an kann τ' entweder stetig bis 0 abnehmen, oder (wenn $a/R_0 > 2,5$ ist) erst noch ein Maximum und Minimum annehmen. Für sehr große a/R_0 wird die Einschnürung des Tropfens bei der zweiten vertikalen Tangente sehr stark, und der unterhalb derselben liegende Teil des Tropfens nähert sich einer Kugel vom Radius R_0. Der horizontale Durchmesser eines eingeschnürten Tropfens an der Stelle größter Ausbauchung ist stets $< 1,295\,a$. Der größte Wert, den r für die Stelle, wo τ' zum zweiten Male 0 wird, haben kann, wird für unendlich großes R_0 erreicht und beträgt $2,7095\,a$; demnach ist $5,419\,a$ der größte Durchmesser, den ein an einer horizontalen Platte hängender Tropfen einer benetzenden Flüssigkeit an seiner Haftfläche haben kann.[1] Ein Tropfen, der an der Mündung eines Rohres hängt, ist hingegen bei noch größerem Durchmesser möglich; denn der Winkel τ' kann dann am Rande negativ sein, und folglich die (in Figur 407 a punktierte) Fortsetzung der Kurve über den Punkt $\tau' = 0$ hinaus noch mit zur Ausbildung gelangen. Das Volumen eines seine horizontale Basisfläche vollständig benetzenden Tropfens ist nach (41) $\bar{r}^2\pi(\bar{z} - a^2/R_0)$ und erreicht seinen größten Wert für $a/R_0 = 1,124$; der zugehörige Wert von $\bar{r}$ ist $2,2614a$, derjenige von $V = 6,657\,a^3$. Für das Maximalgewicht eines an benetzter horizontaler Platte hängenden Tropfens ergibt sich daraus (wenn man $a = \sqrt{2\,\alpha/g\sigma}$ einsetzt) der Ausdruck



Figur 407.

$$G_{\max} = 18,83\sqrt{\frac{\alpha^3}{g\sigma}}\quad,$$

vorausgesetzt, daß α in absolutem Maße ausgedrückt ist. Für Wasser von mittlerer Temperatur ist $G_{\max} = 0,395\,g$.

Bei Tropfen, die an einer scharfrandigen Röhre hängen, ist $\bar{r}$ gegeben gleich dem (äußeren) Röhrenradius und variiert demnach V, als Funktion von R_0 betrachtet, wie der Ausdruck in der eckigen Klammer in (41). Die näherungsweise Berechnung des letzteren zeigt aber, daß er für einen gewissen Wert von R_0/a ein von $\bar{r}/a$ abhängiges Maximum erreicht. Zu jedem Röhrenradius gehört also ein Maximalvolumen V_m des hängenden Tropfens, und LOHNSTEIN nimmt an, daß, wenn bei langsamem Ausfließen der Flüssigkeit aus der Röhre die diesem entsprechende Tropfenform erreicht ist, das Abfallen eines Tropfens eintritt. Bei diesem Abfallen bleibt ein Rest des Tropfens hängen, und hierüber macht LOHNSTEIN auf Grund

[1] Siehe die Bemerkung p. 1145 über die Maximalgröße einer stabilen ebenen, horizontalen, kreisförmigen Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten.

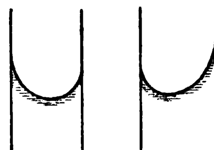
qualitativer Beobachtungen die Annahme, daß die Meridiankurve des Tropfenrestes am Röhrenrand denselben Neigungswinkel τ'_m besitze, wie die Meridiankurve des Tropfens unmittelbar vor dem Abreißen, d. h. also des hängenden Maximaltropfens. Die Rechnung zeigt, daß es zu jedem τ'_m, wenn das gegebene $\bar{r} < 2,2614\,a$ ist, noch eine zweite, flacher verlaufende zugehörige Meridiankurve gibt, welche vorstehendem Satze gemäß dann die Form des Tropfenrestes bestimmt. Ist das Volumen des letzteren V_r, so ist das Volumen des abfallenden Tropfens $V_m - V_r$. Ist $\bar{r} > 2,2614\,a$, so gilt dies auch noch, aber dann ist τ'_m negativ und das Volumen des Tropfenrestes ebenfalls, d. h. es fällt mehr Flüssigkeit ab, als der unterhalb der Randebene liegende Teil des Maximaltropfens beträgt, und die Begrenzungsfläche nach dem Abreißen ist nach unten konkav, wie in Figur 406 *d*, was auch die Beobachtung an sehr weiten Röhren bestätigt.[1]

Nachstehende Tabelle[2] enthält die von LOHNSTEIN berechneten Werte der Faktoren v_m, v_r und $f = v_m - v_r$, welche, mit $\bar{r}\pi a^2$ multipliziert, V_m, V_r und $V_m - V_r$, oder, mit $2\bar{r}\pi\alpha$ multipliziert, die entsprechenden Tropfengewichte G_m, G_r, $G_m - G_r$ geben.

$\bar{r}/a$	v_m	v_r	f	$\bar{r}/a$	v_m	v_r	f
0	1,0	0	1,0	1,2	0,977	0,366	0,611
0,1	0,812	0,007	0,805	1,4	1,019	0,401	0,618
0,2	0,769	0,028	0,741	1,6	1,044	0,388	0,656
0,3	0,758	0,050	0,708	1,8	1,034	0,340	0,694
0,4	0,769	0,090	0,679	2,0	1,017	0,322	0,695
0,5	0,785	0,128	0,657	2,2	0,968	0,145	0,855
0,6	0,807	0,164	0,643	2,2614	0,937	0,0	0,937
0,8	0,864	0,230	0,634	2,2	0,927	−0,070	0,997
1,0	0,925	0,317	0,608	2,4	0,878	−0,401	1,279

Man sieht hieraus, daß das Gewicht des maximalen hängenden Tropfens nur für ein kleines Intervall des Röhrenradius etwas größer als $2\bar{r}\pi\alpha$, meistens aber beträchtlich kleiner ist, und daß letzteres um so mehr von dem abfallenden Tropfen gilt, außer im Falle sehr weiter Röhren, wo der Meniskus nach dem Abtropfen konkav ist. Die nach QUINCKE früher für das Gewicht abfallender Tropfen angenommene Formel $G = 2\bar{r}\pi\alpha$ gilt nur im Grenzfalle einer unendlich kleinen Abtropffläche $\left(\lim \frac{\bar{r}}{a} = 0\right)$, wo der hängende Maximaltropfen nahezu eine Kugel mit sehr schmalem vertikalen Hals ist. Über die Vergleichung mit Beobachtungen siehe unter IV, 7.

C) Rotationsflächen, welche die Achse nicht schneiden. Teile von solchen treten auf zwischen zwei koaxialen Zylinderflächen oder überhaupt koaxialen Rotationsflächen; ein spezieller Fall ist die Flüssigkeitsoberfläche in der Umgebung eines in ein sehr weites (als seitlich unbegrenzt anzusehendes) Flüssigkeitsgefäß eingetauchten Rotationskörpers. Figur 408 stellt nach Lord KELVIN den Meridianschnitt einer solchen Flüssigkeitsoberfläche zwischen zwei benetzten koaxialen vertikalen Zylindern dar; die Meridiankurve ist hier das Bogenstück *HIK* der zweiten Schleife der oberen Kurve in Figur 404. (Analoge Bedeutung können natürlich die unteren Hälften der anderen Schleifen haben.) Das Spiegelbild von Figur 408 in bezug auf eine Horizontalebene würde (abgesehen von den Dimensionen) die Oberflächenform von Quecksilber in einer kreisförmigen Rinne wiedergeben.



Figur 408.

[1] TH. LOHNSTEIN, Ann. d. Phys. **21.** 1030. 1906. — [2] Nach der von LOHNSTEIN in Ann. d. Phys. **22.** 768. 1907 mitgeteilten Neuberechnung.

Den schon erwähnten speziellen Fall, daß die äußere Wand fehlt (oder sich in praktisch als unendlich anzusehender Entfernung befindet), und also die Flüssigkeitsoberfläche asymptotisch in die Niveauebene übergeht, hat NEUMANN[1] durch Annäherung unter der Voraussetzung behandelt, daß der Radius ϱ des Berührungskreises der Flüssigkeitsoberfläche mit der festen Wand sehr groß ist gegen die Konstante a. Die Differentialgleichung (32) lautet in diesem Falle, wenn z vom unendlichen Niveau (also von der horizontalen Asymptote der Meridiankurve) an gerechnet wird:

$$(42)\qquad \frac{d(r\sin\tau)}{r\,dr} = \frac{2}{a^2}z \qquad \text{oder} \qquad \frac{d\sin\tau}{dr} = \frac{2z}{a^2} - \frac{\sin\tau}{r} \quad .$$

Die Näherungsmethode besteht nun darin, daß man in dem zweiten Gliede auf der rechten Seite, welches gegen das erste sehr klein ist, den Nenner r durch einen konstanten Wert, etwa durch ϱ, ersetzt und im Zähler diejenige Beziehung (21′) zwischen z und τ einführt, welche bei vollständiger Vernachlässigung des letzten Gliedes, also für die in 1 A bestimmte zylindrische Fläche gelten würde. [Dabei ist in (21′) das untere Vorzeichen zu nehmen, da auf dem betrachteten Kurvenzweige z positiv, τ negativ ist.] Man erhält dann durch Multiplikation der Differentialgleichung mit $\operatorname{tg}\tau\cdot dr = dz$:

$$\sin\tau\,d\tau = \frac{2}{a^2}z\,dz + \frac{a}{\sqrt{2}}\,\frac{\sin\tau\cos\frac{1}{2}\tau\,d\tau}{\varrho} \quad ,$$

welche Gleichung sich ohne weiteres integrieren läßt und z als Funktion von τ gibt:

$$\frac{z^2}{a^2} = (1-\cos\tau) - \frac{2a\sqrt{2}}{3\varrho}\left(1-\cos^3\frac{\tau}{2}\right) \quad ,$$

wobei die Integrationskonstante so bestimmt ist, daß $z = 0$ wird für $\tau = 0$. Zieht man die Quadratwurzel und entwickelt nach Potenzen von a/r unter Vernachlässigung des Quadrats dieser Größe, so folgt:

$$(43)\qquad z = -a\sqrt{2}\sin\frac{\tau}{2}\left\{1 - \frac{1}{3}\,\frac{a\sqrt{2}}{\varrho}\,\frac{1-\cos^3\frac{1}{2}\tau}{2\sin^2\frac{1}{2}\tau}\right\} \quad .$$

Diese Formel kann u. a. Anwendung finden, um das Gewicht der durch eine horizontale kreisförmige Adhäsionsplatte gehobenen Flüssigkeitsmasse genauer zu berechnen, als es am Schluß des Abschnitts III, 1. A ohne Rücksicht auf die Krümmung des Plattenrandes angegeben ist. Bezeichnet ϑ den Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Platte, so erhält man die maximale Hebung $\bar{z}$ der Platte über das Niveau aus (43), indem man $\tau = \vartheta - \pi$ setzt, also:

$$(43')\qquad \bar{z} = a\sqrt{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\left\{1 - \frac{1}{3}\,\frac{a\sqrt{2}}{\varrho}\,\frac{1-\sin^3\frac{1}{2}\vartheta}{2\cos^2\frac{1}{2}\vartheta}\right\}$$

und das gehobene Gewicht im Moment des Abreißens ist dann:

$$(44)\qquad G = \varrho^2\pi\bar{z}g\sigma + 2\varrho\pi\alpha\sin\vartheta \quad ,$$

speziell bei benetzter Platte:

$$(44')\qquad G = g\sigma\varrho^2 a\pi\sqrt{2}\left(1 - \frac{1}{3\sqrt{2}}\,\frac{a}{\varrho}\right) \quad .$$

Ein anderes Beispiel für eine die Rotationsachse nicht schneidende kapillare Oberfläche von Rotationssymmetrie ist die ringförmige freie Oberfläche eines

[1] FR. NEUMANN, Vorlesungen über Theorie der Kapillarität, Kap. IV, § 6; auch in KIRCHHOFFs Mechanik, 14. Vorl., § 5.

Flüssigkeitstropfens zwischen zwei horizontalen ebenen Platten. Werden beide Platten von der Flüssigkeit benetzt, so ist die Meridiankurve dieser Fläche der zwischen zwei horizontalen Tangenten liegende, gegen die Rotationsachse konvexe Teil (z. B. *CDE* oder *GHJ*) einer der Schleifen einer Kurve von dem in Figur 404 dargestellten Typus. Welcher von diesen Kurven, und welcher Schleife derselben, die zwischen den Platten sich ausbildende Meridiankurve angehört, würde sich bei gegebener spez. Kohäsion durch den kleinsten Radius des Flüssigkeitstropfens und durch den Abstand der Platten (oder wenn noch das Volum gegeben ist, durch letzteren allein) bestimmen. Eine analytische Behandlung dieser Kurven steht noch aus; doch ist ohne weiteres einzusehen, daß sie sich um so mehr einem Halbkreis nähern müssen, je kleiner der Plattenabstand und je größer der Radius, sowie die Höhe über dem Normalniveau ist. Die Höhe, in welcher das betreffende Kurvenstück über der den Durchschnitt des Normalniveaus darstellenden Geraden *OR* (Figur 404) liegt, gibt ein Maß für den Unterdruck, der in dem Flüssigkeitstropfen gegenüber seiner Umgebung herrscht.

3. Flüssigkeitsoberflächen bei verschwindender Wirkung der Schwere.

Der Einfluß der Schwere auf die Gestalt der Oberfläche einer Flüssigkeit kann dadurch aufgehoben werden, daß man dieselbe mit einer anderen Flüssigkeit von gleichem spezifischen Gewicht umgibt, da dann das von dem hydrostatischen Drucke herrührende Glied $g(\sigma_1 - \sigma_2)z$ in der Gleichung (13 a) der kapillaren Oberfläche fortfällt. Andererseits wird die Wirkung der Schwere neben derjenigen der Oberflächenspannung auch dann unmerklich, wenn die Flüssigkeit eine sehr dünne Lamelle bildet; die Schwere wird dann zwar im allgemeinen eine langsame Änderung der Dicke der Lamelle bewirken, aber diese hat nur Einfluß auf den Fortbestand der Lamelle[1], nicht auf deren Gestalt. Es gibt dementsprechend zwei Methoden, um die reinen, d. h. von der Schwere unbeeinflußten kapillaren Oberflächen zu realisieren; beide sind besonders von PLATEAU[2] zu eingehenden Untersuchungen benutzt worden, die erste in der Weise, daß er Öltropfen in einer auf gleiche Dichte gebrachten Mischung von Alkohol und Wasser suspendierte, die zweite unter Anwendung einer mit Glyzerin versetzten Seifenlösung, die vermöge ihrer Viskosität besonders haltbare[1] Lamellen zu bilden vermag.

Die Flächen, um die es sich hier handelt, sind solche von konstanter mittlerer Krümmung; denn die Gleichung (13 a) geht hier über in

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{c} \quad , \tag{45}$$

wo $2/c$ für λ_{12}/α_{12} geschrieben ist. Die Konstante c bestimmt sich, wenn die Druckdifferenz p auf den beiden Seiten der Fläche gegeben ist, einfach durch diese gemäß der Beziehung $2\,\alpha_{12}/c = p$, oder, wenn es sich um eine Lamelle handelt, gemäß $4\,\alpha/c = p$. Andernfalls, z. B. bei einem isolierten Tropfen, würde sie etwa aus dem Volum in Verbindung mit den Grenzbedingungen zu berechnen sein.

Die einzige geschlossene Fläche konstanter mittlerer Krümmung ohne Singularitäten ist die Kugelfläche[3]; daher nimmt ein frei schwebender Tropfen

---

[1] Die Haltbarkeit solcher Lamellen beruht nach PLATEAU (Statique des liquides **2.** Kap. VII) und MARANGONI auf einer besonderen „Oberflächenzähigkeit", vermöge deren sich die Oberflächenschichten fast wie starr verhalten (vgl. MARANGONI, Nuov. Cim. (2) **5. 6.** 1871/72; (3) **3.** 1878; Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. **48.** 127. 1890). Zwischen diesen quasistarren Häuten kann die innere dünne Flüssigkeitsschicht infolge ihrer inneren Reibung nur äußerst langsam fließen (vgl. W. GIBBS, Equil. of heterog. subst. p. 475). — [2] PLATEAU, Mém. acad. de Belgique **16. 23. 30. 31.** 1843—68 und Statique des liquides. — [3] Vgl. LIEBMANN, Math. Ann. **53.** 81. 1900. Beweis für Rotationsflächen auch in F. NEUMANNs Vorlesungen über Kapillarität, Kap. VII, § 2.

oder eine nicht mit anderen Körpern in Berührung stehende Lamelle Kugelgestalt an.

A) Rotationsflächen konstanter mittlerer Krümmung. Allgemein integrierbar ist die Differentialgleichung (45) für den Fall von Rotationsflächen, der immer dann in Wirklichkeit vorliegt, wenn die Flüssigkeitsoberfläche oder Lamelle vorgeschriebene Begrenzungen von Rotationssymmetrie besitzt, z. B. wenn sie zwischen zwei kreisförmigen Drahtringen mit gemeinsamer Achse ausgespannt ist. Dann lautet die Differentialgleichung der Meridiankurve, wenn die Z-Achse die Achse der Rotationsfläche ist und τ die frühere Bedeutung hat:

$$\frac{d(r\sin\tau)}{dr} = \frac{2}{c}r \quad . \tag{46}$$

Die erste Integration ergibt:

$$r\sin\tau = \text{const} + \frac{r^2}{c} \quad .$$

Besitzt die Kurve eine zur Rotationsachse senkrechte Tangente, so bestimmt sich die Konstante am einfachsten durch den Abstand d des betreffenden Kurvenpunktes von der Rotationsachse: const $= -d^2/c$, und es wird:

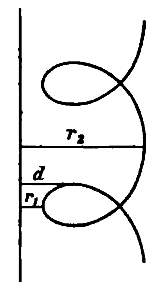
$$\sin\tau = \frac{1}{c}\left(r - \frac{d^2}{r}\right) \quad . \tag{47}$$

Hat die Kurve einen Punkt mit der Achse gemein, so ist dort notwendig die Tangente zu letzterer senkrecht, also $d = 0$, und es wird $r = c\sin\tau$, d. h. die Kurve ein Kreis. Wenn also die kapillare Flüssigkeitsoberfläche die Achse der Rotationssymmetrie schneidet, so muß sie stets eine Kugelfläche oder ein Teil einer solchen sein; demnach sind bei der oben erwähnten Versuchsanordnung diejenigen Teile der Tropfenoberfläche oder diejenigen Lamellenteile, die nur von einem der beiden Drahtringe begrenzt werden, Kugelkalotten (deren konvexe Krümmung nach außen oder innen gerichtet sein kann).

Wenn hingegen d einen endlichen, von 0 verschiedenen Wert hat, so folgt aus (47), daß r zwischen den Grenzen

$$r_1 = -\frac{c}{2} + \sqrt{d^2 + \frac{c^2}{4}} \quad , \qquad r_2 = +\frac{c}{2} + \sqrt{d^2 + \frac{c^2}{4}} \tag{48}$$

eingeschlossen ist, und daß τ, während r in diesem Intervall oszilliert, alle möglichen Werte annehmen kann (es ist $\tau = \pi/2 + 2n\pi$ für $r = r_2$, $\tau = 3\pi/2 + 2n\pi$ für $r = r_1$). Nimmt man hinzu, daß der Krümmungsradius R der Kurve bei der Annäherung an die Z-Achse beständig abnehmen muß, so erkennt man leicht, daß die Kurve sich in der Richtung der Z-Achse ins Unendliche erstreckt, indem sie eine unendliche Reihe von Schleifen bildet, die der Z-Achse zugekehrt sind (siehe Figur 409). Es läßt sich aus der Bedingung (45) herleiten, daß die Kurve geometrisch erzeugt werden kann als Bahn des einen Brennpunktes eines Kegelschnitts, den man auf der Z-Achse abrollen läßt[1]; derselbe ist im vorliegenden Falle eine Hyperbel, deren reelle Achse $= 2c$ ist. Man nennt nach PLATEAU die Rotationsfläche, deren Meridiankurve eine Kurve dieser Art ist, Nodoid. Ihre Gleichung in den Koordinaten z und r erhält man durch Integration der aus (47) und (48) folgenden Gleichung:



Figur 409.

[1] CH. DELAUNAY, Journ. de math. (1) 6. 309. 1841. Vgl. auch J. C. MAXWELL, Capillary Action, p. 67 und C. V. BOYS, Soap Bubbles. London 1890. p. 67—75.

$$\frac{dz}{dr} = \frac{r^2 - d^2}{\sqrt{(r^2 - r_1^2)(r_2^2 - r^2)}} .$$

Man findet

(49) $$z = \pm \{r_2 E(\varphi, k) - r_1 F(\varphi, k)\} ,$$

wo E und F die elliptischen Integrale zweiter und erster Art mit dem Modul

(50) $$k = \sqrt{\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_2^2}}$$

sind, und φ definiert ist durch

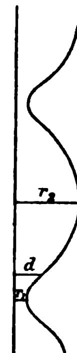
(51) $$\sin^2 \varphi = \frac{r_2^2 - r^2}{r_2^2 - r_1^2} ,$$

also r als Funktion von φ gegeben ist durch

(51′) $$r = r_2 \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} .$$

Grenzfälle des Nodoids sind die Kugel und das Katenoid (Rotationsfläche der Kettenlinie); erstere erhält man, wie schon erörtert, für $d = 0$ ($r_1 = 0$, $r_2 = c$), d. i. wenn die Hyperbel, durch deren Abrollen die Meridiankurve erzeugt wird, in eine unterbrochene Doppelgerade ausartet, wodurch die nach innen gekehrten Schleifen der Kurve sich auf Spitzen reduzieren; das Katenoid, wenn diese Hyperbel zur Parabel wird ($c = \infty$, d ebenfalls, r_1 endlich bleibend), wobei nur der nach außen konkave Teil einer Schleife übrig bleibt, während alles andere ins Unendliche rückt. Auf letztere Grenzform kommen wir noch zurück, da sie zu den unten zu besprechenden „Minimalflächen" gehört.

Die erwähnte geometrische Erzeugung des Nodoids läßt schon erwarten, daß es noch eine zweite Art von Rotationsflächen konstanter mittlerer Krümmung gibt, deren Meridiankurve vom Brennpunkt einer auf der Z-Achse abrollenden Ellipse (mit der großen Achse $2c$) beschrieben wird. In der Tat erhält man diese, wenn man die Gleichung (46) unter der Annahme integriert, daß keine zur Rotationsachse senkrechte Tangente existiert, oder, was auf dasselbe hinauskommt, daß die Krümmung der Meridiankurve das Vorzeichen wechselt. Dann gilt, wenn d der Abstand des Wendepunktes von der Z-Achse ist,



(52) $$\pm \sin \tau = \frac{1}{c}\left(r + \frac{d^2}{r}\right) ;$$

Figur 410.

der Winkel τ (oder, wenn die Fortschreitungsrichtung auf der Kurve entgegengesetzt gewählt wird, $-\tau$) oszilliert dann zwischen $\pi/2 - \gamma$ und $\pi/2 + \gamma$, wo $\gamma = \arccos \frac{2d}{c}$ ist, und r oszilliert zwischen

(53) $$r_1 = \frac{c}{2} - \sqrt{\frac{c^2}{4} - d^2} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{c}{2} + \sqrt{\frac{c^2}{4} - d^2} .$$

Die Meridiankurve besitzt daher den Charakter einer Wellenlinie (vgl. Figur 410), weshalb die entsprechende Rotationsfläche von PLATEAU Unduloid genannt wurde.[1] Die zu (49) analoge Darstellung der Z-Koordinate ist hier:

(54) $$z = \pm \{r_2 E(\varphi, k) + r_1 F(\varphi, k)\} ,$$

[1] Genaue Darstellungen der Meridiankurven spezieller Unduloide und Nodoide finden sich in BEERs Theorie d. Elastizität u. Kapillarität, Tafel I u. II.

wobei φ und k wieder durch die Gleichungen (50) und (51) definiert sind. Grenzformen des Unduloids sind einerseits das Katenoid, andererseits die Kugel. Letztere entsteht, indem die erzeugende Ellipse in eine Doppelgerade ausartet und die Einbiegungen der Meridiankurve zu Spitzen werden, welche sich auf die Z-Achse aufsetzen (eigentlich erhält man also, wie auch beim Grenzübergang aus dem Nodoid, eine unendliche Kette von sich auf der Z-Achse berührenden Kugeln). Das Katenoid erhält man, wenn nur der konkave Teil einer Einbiegung im Endlichen bleibt, während alles übrige ins Unendliche rückt, d. h. wenn der abrollende Kegelschnitt eine Parabel wird. Eine ausgezeichnete Form ist ferner der Kreiszylinder; er entsteht, wenn $d = r_1 = r_2 = c/2$, und die abrollende Ellipse ein Kreis wird.

Welches Unduloid oder Nodoid, und welches Stück desselben, bei dem p. 1150 oben erwähnen Versuch wirklich in Erscheinung tritt, hängt von der Größe und dem Abstand der begrenzenden Ringe, sowie außerdem von der gegebenen Druckdifferenz oder dem gegebenen Tropfenvolum ab.[1] Diese drei Daten werden im allgemeinen gerade ausreichen, um die beiden Parameter r_1 und r_2 der Fläche, sowie den zur Ausbildung kommenden Abschnitt derselben zu bestimmen. Es bedarf aber dann noch einer besonderen Untersuchung, um zu entscheiden, ob die betreffende Fläche eine stabile Gleichgewichtsform darstellt.

Beispielsweise würde für die zwischen zwei gleichgroßen Ringen vom Radius ϱ liegende Flüssigkeit der die letzteren verbindende Zylinder eine Gleichgewichtsform immer dann sein können, wenn der Drucküberschuß im Innern der Flüssigkeit gleich α_{12}/ϱ ist; aber stabil ist der Zylinder nur, wenn seine Länge nicht größer ist als der Umfang $2\pi\varrho$ seines Querschnitts.[2] Dies ist übrigens ein spezieller Fall der von PLATEAU für die Stabilität von Unduloiden überhaupt gefundenen Regel, daß ein Teil eines solchen, welcher einen kleinsten oder größten Querschnitt als Symmetrieebene besitzt, nur so lange stabil ist, als er insgesamt höchstens eine ganze Periode (oder „Wellenlänge") der Fläche umfaßt. (Dasselbe gilt für die stabilen Teile von Nodoiden.) Hat man einen Flüssigkeitszylinder von vielemal größerer Länge, als nach obiger Regel mit der Stabilität verträglich ist, hergestellt, so bewirkt nach Beobachtungen von PLATEAU eine leichte Erschütterung zunächst die Entstehung von Ausbauchungen; dieselben bilden zunächst Stücke eines Unduloids, die durch Zylinder von kleinerem Durchmesser als der ursprüngliche miteinander verbunden sind; sie nähern sich dann immer mehr der Kugelform, und die Verbindungszylinder werden selbst wieder instabil, bis schließlich der Zylinder in eine Reihe von Kugeln zerfallen ist.[3] Ein derartiges Zerfallen in eine Reihe kugelförmiger Tröpfchen beobachtet man auch an dünnen Fäden zäher Flüssigkeiten in freier Luft; bei solchen kommt nämlich die Schwere aus demselben Grunde, wie bei dünnen Lamellen, nicht in Betracht, so daß die zylindrische Form eine (instabile) Gleichgewichtsform ist; übrigens erweitert anscheinend die Zähigkeit die Stabilitätsgrenzen. Auch die Flüssigkeitsschicht, welche an einem dünnen Faden (Seidenfaden z. B.) nach dem Eintauchen in eine Flüssigkeit (z. B. Öl) haften bleibt, zeigt die Er-

---

[1] Eine Versuchsanordnung, durch welche man mit Sicherheit ein Unduloid erhält, besteht darin, daß man den PLATEAUschen Tropfen auf einem zylindrischen Stabe erzeugt, der von ihm benetzt wird. — Wie man durch eine Lamelle ein Stück der Ringfläche, deren Querschnitt von einer vollständigen Schleife des Nodoids gebildet wird, realisieren kann, hat BOYS angegeben (C. V. BOYS, Soap Bubbles, p. 76). — [2] J. PLATEAU, Statique des liquides II. Chap. 9. — A. BEER, POGG. Ann. 96. 1, 210. 1855. — J. C. MAXWELL, Capillary Action, p. 67—68. — H. POINCARÉ, Capillarité, p. 95. Paris 1895. — Wird der Zylinder durch eine zwischen den Ringen ausgespannte Lamelle oder einen in diesen liegenden Tropfen realisiert, so wird er außerhalb der Ringe durch Kugelkalotten vom Radius 2ϱ geschlossen, was PLATEAU auch durch Messungen bestätigt hat. — [3] Der Durchmesser der kugelförmigen Tröpfchen ist dann das 1,82 fache, ihr Abstand das 2,18 fache des ursprünglichen Zylinderdurchmessers. Vgl. A. BEER, Elastizität und Kapillarität, p. 171—177.

scheinung; sehr schön regelmäßig ist diese z. B. an den feineren (Quer-)Fäden der Spinnennetze entwickelt.[1] Ebenso beruht auf dem erörterten Vorgang das Entstehen von Einschnürungen und Ausbauchungen auf Flüssigkeitsstrahlen, sowie deren Auflösung in Tropfen[2], wobei man es dann freilich schon mit Bewegungsvorgängen zu tun hat (vgl. darüber unter „kapillare Schwingungen“ VI, 6).

B) Minimalflächen. Besonderes Interesse in mathematischer Hinsicht beanspruchen diejenigen speziellen Flächen konstanter mittlerer Krümmung, für welche die letztere den Wert Null hat; dieselben werden gewöhnlich Minimalflächen genannt, weil sie die Eigenschaft besitzen, bei gegebener Begrenzung (ohne weitere Nebenbedingung) ein Minimum des Flächeninhalts zu haben. Diese Eigenschaft kommt aber, wie unten an einem Beispiele erläutert werden soll, nicht beliebig ausgedehnten Teilen jener Flächen zu, vielmehr können solche auch ein Maximum des Flächeninhalts besitzen; die allgemeingültige charakteristische Eigenschaft der „Minimalflächen“ ist also nur die verschwindende mittlere Krümmung, die ausgedrückt wird durch die aus (45) für $c = \infty$ hervorgehende Differentialgleichung

(55) $$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 0 \quad .$$

Nach dem zu Anfang dieses Abschnitts Gesagten muß jede Flüssigkeitslamelle, auf deren beiden Seiten gleicher Druck herrscht, also insbesondere jede nicht geschlossene Flüssigkeitslamelle im freien Luftraum eine Minimalfläche bilden, und man kann demnach mit Leichtigkeit Minimalflächen von willkürlich vorgeschriebener Begrenzung experimentell durch Lamellen realisieren, indem man einen entsprechenden Drahtrahmen in eine PLATEAUsche Glyzerin-Seifenlösung eintaucht und herauszieht (und, wenn sich dabei etwa geschlossene Kammern gebildet haben, diese durch Zerstören einzelner Lamellenteile öffnet). Dabei kann für einen Teil der Begrenzung auch nur eine feste Fläche vorgeschrieben sein, auf welcher sie liegen muß; hier muß dann die Bedingung erfüllt sein, daß die Lamelle diese Fläche überall senkrecht trifft. (Über die Bedingung für das Zusammentreffen mehrerer Lamellen siehe p. 1130.)

Die mathematische Theorie der Minimalflächen ist namentlich von WEIERSTRASS und H. A. SCHWARZ ausgearbeitet worden.[3] Sie geht von der Eigenschaft der Minimalflächen aus, daß sie durch parallele Normalen konform auf eine Kugelfläche abgebildet werden.[4] Wird die Begrenzung der Minimalfläche von gegebenen Geraden und Ebenen gebildet, so entspricht ihr bei dieser Abbildung ein bestimmtes Kreisbogenpolygon; denn alle Flächennormalen längs eines geradlinigen Begrenzungsstücks liegen in einer Ebene, und dasselbe gilt von den Normalen der Minimalfläche längs einer Kurve, in der die Minimalfläche an eine ebene Wand grenzt, da sie die letztere überall senkrecht trifft. Die analytische Bestimmung der Minimalfläche erfordert nun die konforme Abbildung dieses Kreisbogenpolygons auf eine Halbebene; daher ist die Theorie der Minimalflächen mit derjenigen der konformen Abbildung eng verknüpft. H. A. SCHWARZ hat eine große Zahl verschiedenartiger Minimalflächen analytisch bestimmt und auch die Grenzen der Stabilität der sie realisierenden Flüssigkeitslamellen festgestellt. Die allgemeine Bedingung für die Stabilität einer in einem festen Rahmen ausgespannten Lamelle ist die, daß es nicht möglich sein darf, durch irgend ein auf der Lamelle liegendes Kurvensystem eine ihr unendlich benachbarte Minimalfläche zu legen.[5]

[1] C. V. BOYS, Soap Bubbles, p. 86. Figur 39. — [2] G. MAGNUS, POGG. Ann. **106**. 1. 1859. — Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. **29**. 71. 1879; **34**. 130. 1882. — A. M. WORTHINGTON, Proc. Roy. Soc. **30**. 49. 1879. — C. V. BOYS, Soap Bubbles, p. 87. — [3] H. A. SCHWARZ, Ges. math. Abhandl. **1**. Berlin 1890. — [4] O. BONNET, C. R. **37**. 532. 1853. — [5] H. A. SCHWARZ, Acta soc. scient. Fennicae **15**. 315. 1885.

Die einfachsten Minimalflächen sind (außer der Ebene, die natürlich immer auftritt, wenn die Begrenzung ein ebener Linienzug ist) die Schraubenfläche und das Katenoid. Erstere erhält man durch eine Lamelle, die zwischen der Mantelfläche eines Kreiszylinders und zwei (weder sich schneidenden noch parallelen) festen Radien desselben ausgespannt wird. Das Katenoid tritt auf, wenn die Begrenzung von zwei koaxialen Kreisringen gebildet wird; denn dasselbe ist die einzige Minimalfläche, welche eine Rotationsfläche ist, wie nachstehende Rechnung ergibt.

Die Differentialgleichung der Meridiankurve einer Rotationsfläche von verschwindender mittlerer Krümmung lautet zufolge (45) und (46):

$$\frac{d(r \sin \tau)}{dr} = 0 \quad ,$$

woraus zunächst folgt

(56) $$r \sin \tau = \text{const} \quad .$$

Die Konstante ist gleich dem kleinsten Abstande r_1 der Kurve von der Umdrehungsachse (OZ), welcher für $\tau = \pi/2$ (d. h. zur Achse parallele Tangentenrichtung) erreicht wird. Es gilt also

$$\sin \tau = \frac{r_1}{r} \quad ,$$

oder, wenn man sin τ durch dz/dr ausdrückt,

$$\frac{dz}{dr} = \frac{r_1}{r} \sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dr}\right)^2} \quad ,$$

$$z = r_1 \int \frac{dr}{\sqrt{r^2 - r_1^2}} = r_1 \log\left(r + \sqrt{r^2 - r_1^2}\right) + C \quad .$$

Setzt man $z = 0$ für $r = r_1$, so lautet demnach die Gleichung der Meridiankurve:

(57) $$z = r_1 \log\left(\frac{r + \sqrt{r^2 - r_1^2}}{r_1}\right)$$

oder

(57′) $$r = \frac{r_1}{2}\left(e^{\frac{z}{r_1}} + e^{-\frac{z}{r_1}}\right) \quad ;$$

dies ist aber die Gleichung der Kettenlinie, welche die Z-Achse (Achse der gesuchten Rotationsfläche) zur Direktrix und den Punkt $z = 0$, $r = r_1$ zum Scheitel hat.

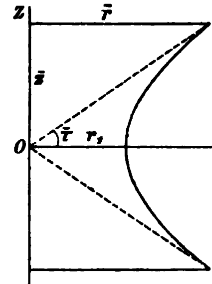
Es seien nun als Begrenzung zwei gleiche, parallele und koaxiale Kreise vom Radius $\bar{r}$ im Abstande $2\bar{z}$ voneinander gegeben; dann ist, um die Gestalt und Stabilität einer zwischen diesen Ringen ausgespannten (oben und unten offenen) Lamelle zu ermitteln, die Frage zu beantworten, welche Katenoide sich durch jene zwei Kreise hindurchlegen lassen.[1] Es muß also der Parameter r_1 aus der transzendenten Gleichung

(57″) $$\bar{z} = r_1 \log\left(\frac{\bar{r} + \sqrt{\bar{r}^2 - r_1^2}}{r_1}\right)$$

bestimmt werden. Die Diskusion dieser Gleichung ergibt, daß sie zwei reelle Wurzeln besitzt, wenn $\bar{z}/\bar{r} < 0{,}66281\ldots$ ist, eine, wenn der Quotient $\bar{z}/\bar{r}$ gleich diesem Werte ist, und gar keine, wenn er größer ist. Daraus folgt: Wenn der Abstand der beiden parallelen Kreise im Verhältnis zu ihrem Durchmesser den

[1] Diese Aufgabe ist zuerst gelöst von GOLDSCHMIDT, Göttinger Preisschrift. 1831.

Wert **0,66281** . . . überschreitet, so ist überhaupt keine durch beide Kreise hindurchgehende **Lamelle** möglich; wenn dagegen der relative Abstand kleiner ist, als jener Grenzwert, so sind zwei Katenoide möglich, von denen aber nur das eine, welches der größeren Wurzel r_1 der Gleichung (57″) entspricht, eine stabile Gleichgewichtsgestalt der Flüssigkeitslamelle ist, das andere (stärker eingeschnürte) hingegen eine labile, da es nicht ein Minimum, sondern ein Maximum des Flächeninhalts besitzt. Der Grenzfall, in welchem nur ein Katenoid (vom Äquatorialradius $r_1 = 0{,}552 \ldots \bar{r}$) existiert, ist dadurch ausgezeichnet, daß die Tangenten der Meridiankurven in den Randpunkten gerade durch den Mittelpunkt des Katenoids (den Koordinatenanfangspunkt) hindurchgehen (s. Figur 411), so daß also $\operatorname{tg} \bar{\tau} = \operatorname{tg} \arcsin (r_1/\bar{r}) = \bar{z}/\bar{r}$ ist. Bei allen stabilen Katenoiden schneidet die Randtangente einer Meridiankurve die Äquatorebene in einem zwischen deren Scheitel und dem Mittelpunkt gelegenen Punkte. Wird der Abstand der Ringe, nachdem zwischen ihnen eine stabile Lamelle ausgespannt war, über jenen kritischen Wert hinaus vergrößert, so teilt sich die Lamelle in zwei, welche die ebenen Kreisflächen der Ringe ausfüllen.



Figur 411.

Es sei noch erwähnt, daß man eine Lamelle von der Gestalt eines Katenoids auch erhält, wenn man einen (benetzten) horizontalen Ring vorsichtig aus einer Flüssigkeit heraushebt; der Äquatorkreis des Katenoids liegt dann in der ebenen Flüssigkeitsoberfläche.

IV. Methoden zur Bestimmung der Kapillarkonstanten.

Unter „Kapillarkonstante" schlechtweg wird gewöhnlich die Oberflächenspannung oder spezifische freie Oberflächenenergie (der an den gesättigten Dampf grenzenden Oberfläche) verstanden, also die Größe, welche im vorhergehenden mit α bezeichnet worden ist und welche mit der LAPLACEschen Konstante $H/2$ übereinstimmt. Im folgenden soll dieselbe mit α bezeichnet werden, wenn sie im absoluten C.G.S.-Maß (g/sec^2) gemessen ist, dagegen mit (α), wenn sie, wie es häufiger geschieht, in Milligrammgewicht pro Millimeter ausgedrückt wird; es gilt dann die Beziehung

(58) $$\alpha = (\alpha) \cdot 9{,}806 \quad .$$

Nahezu ebenso häufig, wie die Oberflächenspannung, wird aber zur Charakterisierung des kapillaren Verhaltens einer Flüssigkeit ihre „spezifische Kohäsion", d. i. die in diesem Artikel mit a^2 bezeichnete Größe, oder die Quadratwurzel aus derselben angegeben, da alle Bestimmungsmethoden, welche auf der Messung der Dimensionen oder Lage von Flüssigkeitsoberflächen beruhen, zunächst auf diese Größe a führen. Zwischen spezifischer Kohäsion und Oberflächenspannung besteht nach (22), p. 1131 die Beziehung:

(59) $$a^2 = \frac{2\,\alpha}{g\,\sigma} = \frac{2\,(\alpha)}{\sigma} \quad ,$$

wo σ die Dichte der Flüssigkeit ist. Die Dimension von a ist demnach eine Länge (wie auch das Auftreten von a in den Gleichungen des vorigen Abschnitts, z. B. die direkte Bedeutung von a als Erhebung der Flüssigkeitsoberfläche an einer vertikalen, benetzten Platte [vgl. p. 1132] erkennen läßt); also

$$[a] = l \quad , \qquad [a^2] = l^2 \quad .$$

Als Maßeinheit für a wird teils das Centimeter, teils (und häufiger) das Millimeter

benutzt. Es sei noch erwähnt, daß GAUSS für die spez. Kohäsion die Bezeichnung $2\alpha^2$ gebraucht, während ihr bei LAPLACE H/σ entspricht.

Wir betrachten nun die Methoden, welche zur experimentellen Bestimmung der Kapillarkonstanten angewendet worden sind; die dabei eingehaltene Reihenfolge soll weder die historische Entwickelung, noch die praktische Bedeutung der Methoden zum Ausdruck bringen, sondern ist lediglich nach dem Gesichtspunkte der theoretischen Einfachheit gewählt.

1. Direkte Messung der Spannung einer Lamelle mittels der Wage.

Die hierzu dienende Versuchsanordnung von PROCTOR HALL ist schon in II, 1, p. 1121 beschrieben.

2. Messung des Kapillarzuges an einer vertikal aufgehängten Platte. (Methode von WILHELMY.)[1]

Eine rechteckige ebene Platte wird an einer Wagschale vertikal aufgehängt und äquilibriert, dann in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht (indem man etwa das die letztere enthaltende Gefäß hebt) und wieder äquilibriert. Ist die Länge der horizontalen Kanten der Platte l, ihre Dicke d, die Eintauchtiefe unter das horizontale Niveau h, so ist das auf die andere Wagschale aufzulegende Gewicht

(60) $$G = 2(l + d)(\alpha)\cos\vartheta - h l d \sigma g \quad .$$

Die Methode erfordert also die Kenntnis des Randwinkels und ist daher nur für benetzende Flüssigkeiten, wo man weiß, daß $\vartheta = 0$ ist, für sich allein ausreichend. Damit sie zuverlässige Resultate gibt, muß die Platte sehr dünn sein, da anderenfalls das zweite, den hydrostatischen Auftrieb darstellende Glied relativ zu groß wird, und die Fehler in der Messung von h zu starken Einfluß gewinnen.

3. Messung des Abreißgewichtes von horizontalen Platten[2] oder Ringen (Methode der „Adhäsionsplatten" oder „Kohäsionswage").

Man kann mit der Wage die Kraft messen, welche nötig ist, um eine horizontale kreisförmige Platte, nachdem man sie mit der Oberfläche der Flüssigkeit in einem darunter aufgestellten Troge in Berührung gebracht hatte, bis zu einer bestimmten Höhe z über das horizontale Niveau zu heben. Diese Kraft ist (wenn das Gewicht der Platte selbst zuvor äquilibriert war) natürlich gleich dem Gewicht der ganzen gehobenen Flüssigkeitsmasse, andererseits gleich der Summe des auf die untere Plattenfläche wirkenden hydrostatischen Unterdrucks und der vertikalen Komponente der am Rande angreifenden Oberflächenspannung, also

(61) $$G = \varrho \pi g \sigma (z \varrho - a^2 \sin\tau) \quad ,$$

wenn ϱ der Radius der Platte, τ der Neigungswinkel der Flüssigkeitsoberfläche gegen die Horizontale am Plattenrande (gemäß der Definition in III, 1) ist. Dabei besteht zwischen z und τ der in III, 2, C erörterte, näherungsweise durch Gleichung 43) dargestellte Zusammenhang. Bei großen Platten wird G seinen größtmöglichen Wert erreichen, wenn $\pi + \tau$ möglichst klein, nämlich gleich dem Randwinkel ϑ der Flüssigkeit gegen die Platte geworden ist; bei weiterer Ver-

[1] L. WILHELMY, POGG. Ann. 119. 186. 1863. — [2] Zuerst angewendet von GAY-LUSSAC; dessen Beobachtungen sind mitgeteilt in LAPLACEs Mécanique céleste IV. 2. suppl. au livre X.

mehrung der hebenden Kraft erfolgt Abreißen der Platte. Dieses „Abreißgewicht" ist näherungsweise durch Gleichung (44) und (43') gegeben, welche bei bekanntem ϑ zur Berechnung von a dienen kann und speziell bei völliger Benetzung der Platte die einfachere Form (44') annimmt:

$$G = \varrho^2 \pi g \sigma a \sqrt{2}\left(1 - \frac{1}{3\sqrt{2}}\frac{a}{\varrho}\right)$$

Statt das Abreißgewicht zu messen, kann man auch dasjenige Gewicht bestimmen, welches die Platte so weit hebt, daß die Tangentialebenen der Flüssigkeitsoberfläche am Rande vertikal sind, was man auf optischem Wege (an dem ungebrochenen Durchgang eines streifend zur unteren Plattenfläche einfallenden Strahles[1], oder an der Spiegelung[2] eines solchen) erkennen kann. Dann ist in obiger Formel (61)

$$\tau = -\frac{\pi}{2}\ , \qquad z = a\left(1 - \frac{a}{3\varrho}(\sqrt{2} - \tfrac{1}{2})\right)$$

zu setzen, und es wird:

61') $$G = \varrho \pi g \sigma \left\{ a\varrho + a^2\left(\frac{7}{6} - \frac{\sqrt{2}}{3}\right)\right\}\ .$$

An Stelle der Platte kann man auch einen horizontal aufgehängten Ring verwenden, eine Methode, welche z. B. Timberg[3], Weinberg[4] und Cantor[5] benutzt haben. Letzterer hat dieselbe dadurch verbessert, daß er das Maximum des Zuges, der bei Hebung des Ringes aus der Flüssigkeit auftreten kann, mittels einer Versuchsanordnung (einer Art Federwage) beobachtete, bei der dieses Maximum noch stabil war. Nimmt man einen Drahtring von kreisförmigem Querschnitt, so ist zu berücksichtigen, daß die Berührungslinien der Flüssigkeit sich, der Bedingung der Konstanz des Randwinkels entsprechend, auf der Ringoberfläche verschieben. Die Bedingungsgleichung für das Maximum des auf den Ring wirkenden Zuges P, der Wert dieses Maximums, und die ihm entsprechende Hebung h des unteren Ringrandes über das unendliche Flüssigkeitsniveau liefern dann drei Gleichungen, aus denen man die Lage der Berührungslinie, den Randwinkel und die Oberflächenspannung berechnen kann. Die Kenntnis des Randwinkels wird bei dieser Versuchsanordnung also nicht vorausgesetzt; doch erwies sich dieselbe als unpraktisch wegen der Schwierigkeit, die Hebung h zu messen. Dagegen ist die Methode gut brauchbar bei Anwendung eines Ringes mit scharfen Kanten, wie er etwa aus einem kreisförmig zusammengebogenen Blechstreifen hergestellt werden kann. Bei einem solchen bilden die innere und äußere Kante die Berührungslinien mit der Flüssigkeitsoberfläche, und die Neigungswinkel τ_i, τ_a an diesen beiden Rändern hängen nicht vom Randwinkel, sondern nur von der Erhebung h über das Niveau ab. Der einem bestimmten h entprechende Zug ist, wenn ϱ_i, ϱ_a den inneren und äußeren Radius des Ringes bezeichnen:

(62) $$P = 2\pi\alpha(\varrho_i \sin\tau_i + \varrho_a \sin\tau_a) + (\varrho_a^2 - \varrho_i^2)\pi h g \sigma\ ,$$

wobei die Winkel τ_i und τ_a beide positiv zu rechnen sind, wenn die Flüssigkeit gegen den Ring hin ansteigt. Ist die Breite $b = \varrho_a - \varrho_i$ des Ringes sehr klein gegen ϱ_i, so wird $\varrho_a^2 - \varrho_i^2$ nahe $= 2b\varrho_m$ (unter ϱ_m den mittleren Radius verstanden), und man kann statt $(\varrho_i \sin\tau_i + \varrho_a \sin\tau_a)$ setzen $2\varrho_m \sin\bar{\tau}$, wobei $\bar{\tau}$ derjenige Neigungswinkel ist, der bei einer zylindrischen Oberfläche der Höhe h

[1] G. Hagen, Pogg. Ann. **77**. 462. 1846. — [2] W. Gallenkamp, Ann. d. Phys. **9**. 475. 1902; in der zur Berechnung von a^2 benutzten Formel (p. 483) findet sich dort ein Vorzeichenfehler. — [3] G. Timberg, Wied. Ann. **30**. 558. 1887. — [4] B. Weinberg, Journ. d. russischen phys.-chem. Gesellsch. **24**. 44. 92. 1891; Ztschr. f. phys. Chem. **10**. 39. 1892. — [5] M. Cantor, Wied. Ann. **47**. 399. 1902.

entsprechen würde, und für den also nach (21) die Beziehung gilt: $1 - \cos\tau = (h/a)^2$. Man erhält dann als Bedingung für das Maximum von P die Gleichung

$$a\left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right) + \frac{1}{2} b \sqrt{2 - \left(\frac{h}{a}\right)^2} = 0$$

oder

(63) $$a \cos\bar{\tau} + \frac{1}{2} b \sqrt{2} \cos\frac{\bar{\tau}}{2} = 0 \quad .$$

Da bei einem dünnen Ringe b klein gegen a ist, so folgt hieraus, daß $\cos\bar{\tau}$ klein, $\bar{\tau}$ nahe $= \pi/2$, und das zweite Glied vorstehender Gleichung nahe $b/2$ ist, also $\cos\bar{\tau} = -b/2a$ und $h = a + \frac{1}{4} b/a$. Hieraus ergibt sich nach (62)

64) $$P_{\max} = 4\pi\varrho_m\{\alpha + \tfrac{1}{2} a b g\sigma + \tfrac{1}{16} b^2 g\sigma\} \quad ,$$

und zur Berechnung von α erhält man durch Auflösung dieser Gleichung die Formel

(64′) $$\alpha = \bar{p} - b\sqrt{\frac{\bar{p} g\sigma}{2} + \frac{3}{16} b^2 g\sigma} \quad ,$$

wenn $\bar{p}$ den Maximalzug, dividiert durch den doppelten mittleren Ringumfang, bezeichnet. Hiermit ist α durch lauter leicht meßbare Größen ausgedrückt, unter denen der Randwinkel nicht vorkommt.

Bemerkt sei noch, daß die vorstehend beschriebene Methode öfters als die der Adhäsionsplatten bezw. Adhäsionsringe, andererseits auch als die Methode der Kohäsionswage bezeichnet wird; beide Benennungen sind aber unzutreffend, da man weder die Adhäsion der Flüssigkeit an der Platte oder den Ringen, noch die eigentliche Kohäsion der Flüssigkeit mißt.

Nahe verwandt, jedoch praktisch wohl weniger bequem und genau ausführbar, ist das von A. MAYER[1] angewandte Verfahren, das Gewicht zu bestimmen, durch welches metallene Scheiben oder Ringe, die man auf die Flüssigkeitsoberfläche legt, und die von der Flüssigkeit nicht benetzt werden, zum Untersinken gebracht werden. Solange dieselben schwimmen, hat die Flüssigkeitsoberfläche eine ganz analoge Gestalt wie bei der vorigen Versuchsanordnung, nur mit nach oben konvexer statt konkaver Krümmung. Die Eintauchtiefe und der Randwinkel kurz vor dem Untersinken könnten also gerade so, wie es oben für die Hebung h und den Winkel $\bar{\tau}$ im Falle benetzter Platten oder Ringe gezeigt ist, berechnet werden; doch ist A. MAYER nicht so verfahren, sondern hat diese Größen direkt gemessen.

4. Messung von Steighöhen zwischen Platten und in Röhren.

Ganz direkt könnte man a messen als die Erhebung einer benetzenden Flüssigkeit an der Wand eines weiten Gefäßes[2], wobei aber wegen der Schwierigkeit der Beobachtung der Berührungslinie keine große Genauigkeit erreichbar ist. Besser eignet sich zur Messung schon die Erhebung h der tiefsten Stelle der Flüssigkeit über das Niveau (oder die Depression der höchsten unter dasselbe bei stumpfem Randwinkel) zwischen zwei vertikalen parallelen Platten von sehr großer Breite und kleinem Abstand d, für die, wenn der Randwinkel Null ist, die in III, 1, B abgeleitete Gleichung (27′a) gilt, aus welcher folgt

[1] A. MAYER, SILLIM. Journ. (4) **3.** 253. 1897. — Messungen der Belastung, durch welche Schwimmkörper mit scharfem oberen Rand bis zu einer bestimmten Tiefe unter das Niveau einsinken, hat LOHNSTEIN (WIED. Ann. **44.** 62. 1891) ausgeführt und nach den von ihm entwickelten Näherungsformeln für kapillare Rotationsflächen berechnet, wobei sich aber keine befriedigende Übereinstimmung ergab. — [2] G. QUINCKE, POGG. Ann. **135.** 638. 1868.

(65) $$a^2 = h\,d\left(1 + 0{,}1078\,\frac{d}{h}\right) \quad ;$$

treibt man die Entwickelung noch weiter, so kommt in der Klammer noch das Korrektionsglied $-\,0{,}052\,d^2/h^2$ hinzu.[1]

Gewöhnlich mißt man indessen nicht die Steighöhe zwischen Platten, sondern in Röhren von kreisförmigem Querschnitt. Zur Berechnung von a^2 hat man dann die in III, 2, A abgeleiteten Formeln (38′) bezw. (bei vollkommener Benetzung) (38′a) oder (38″a) zu benutzen, — letztere in der Weise, daß man in dem letzten Korrektionsglied für a^2 den Näherungswert: $a^2 = \varrho\,h$ einsetzt, wodurch folgt[2]

(66) $$a^2 = \varrho\,h\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{\varrho}{h} - 0{,}1288\,\frac{\varrho^2}{h^2}\right) \quad .$$

Eine weitere Korrektion wird nötig, wenn das Gefäß, in welches die Kapillarröhre eintaucht, nicht unendlich weit ist, und folglich der Punkt der Flüssigkeitsoberfläche, auf den man h bei der Messung bezieht, nicht in der Niveauebene liegt. Dieser Fall kommt namentlich bei der Bestimmung von Kapillarkonstanten in der Nähe des kritischen Punktes vor, wobei die Kapillarröhre von einer weiteren, mit ihr koaxialen zylindrischen Röhre umgeben ist. Die Flüssigkeitsoberfläche zwischen den beiden Röhren gehört dann dem in III, 2, C erwähnten Typus von Rotationsflächen an, für den eine allgemeine analytische Behandlung noch nicht vorliegt. Doch kann man, wenn der Zwischenraum der zwei Röhren ziemlich eng ist, zu der gesuchten Korrektion h', welche zu der beobachteten Höhendifferenz h hinzuzufügen ist, in der Weise gelangen, daß man das Gewicht der zwischen den Röhren über das (gedachte) unendliche Niveau gehobenen Flüssigkeitsmenge einerseits annähernd $= h'(\varrho''^2 - \varrho'^2)\,\pi\,\sigma\,g$, andererseits $= 2\,\pi(\varrho'' + \varrho')\cos\vartheta\cdot\alpha$ setzt, wo ϱ' den äußeren Radius der Kapillare, ϱ'' den inneren der umgebenden Röhre bezeichnet. VERSCHAFFELT[3] hat zur genaueren Berechnung von h' die Annahme geeignet gefunden, daß die Meridiankurve der Flüssigkeitsoberfläche zwischen konzentrischen Zylindern nahezu eine Ellipse sei.

Was die Genauigkeit der Steighöhenmethode betrifft, so findet dieselbe ihre Grenzen einerseits in den Beobachtungsfehlern bei der Ausmessung des Querschnitts, die bei engen Kapillaren relativ groß werden, andererseits in der Unsicherheit bezüglich des Randwinkels, welcher bei Wasser und wässerigen Lösungen nur in ganz reinen (am besten nach QUINCKE[4] frisch ausgezogenen) Glasröhren wirklich null oder doch so klein ist, daß er keinen merklichen Einfluß mehr hat. Daß die Methode aber bei Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln — wozu die Ausmessung des Querschnitts gerade an der Berührungslinie der Flüssigkeitsoberfläche, sowie auch Konstanthaltung der Temperatur gehört — gut übereinstimmende, von der Natur des Glases und der Röhrenweite unabhängige Werte zu liefern vermag, haben die sorgfältigen Messungen von VOLKMANN an Wasser gezeigt.[5] Die Dimensionen der Kapillare wird man am zweckmäßigsten so zu wählen haben, daß die relativen wahrscheinlichen Fehler bei der Messung von h und von ϱ gleich groß sind. Illusorisch ist es, die Genauigkeit der Be-

---

[1] P. VOLKMANN, WIED. Ann. **11.** 180. 1880. — [2] S. D. POISSON, Nouvelle théorie etc. p. 112. — [3] J. VERSCHAFFELT, Zittingsversl. Akad. v. Wetensk. Amsterdam 1895/96. p. 74; 1896/97. p. 175. — [4] G. QUINCKE, POGG. Ann. **139.** 9. 1870; **160.** 341. 1877; **52.** 15. 1894. Q. fand nach der Steighöhenmethode kleinere Werte als nach der Methode der Luftblasen (s. Nr. 5) und schreibt dies dem Randwinkel zu, den er auch durch Reflexionsbeobachtungen von null verschieden fand. — [5] P. VOLKMANN, WIED. Ann. **11.** 177. 1880; **17.** 363. 1882; **53.** 653. 1894; **56.** 483. 1895; **62.** 505. 1897; **66.** 114. 1898. Die Werte von a^2 für Wasser wurden mit engen, frisch ausgezogenen Röhren um etwa 0,04 mm² größer gefunden, als mit weiteren, auf nassem Wege gereinigten, was V. der größeren Löslichkeit des Glases in ersteren zuschreibt.

stimmung kleiner Änderungen der Höhe h, die Änderungen der Oberflächenspannung (z. B. durch aufgelöste Substanzen) entsprechen, dadurch steigern zu wollen, daß man, anstatt dieselben direkt (mittels Kathetometermikroskops) zu messen, sie aus dem Gewicht der Flüssigkeit (oder von Quecksilber) berechnet, welches man in dem weiten äußeren Gefäß hinzufügen muß, um die Einstellung des Meniskus konstant zu halten.[1]

Eine Modifikation der Steighöhenmethode, die von Sentis bei seinen Bestimmungen der Oberflächenspannung von Wasser und wässerigen Lösungen angewendet worden ist[2], besteht in der Messung der Höhendifferenz der Flüssigkeitssäule in einer Kapillarröhre, wenn erstens an deren unterem Ende ein kleiner (als Kugel anzusehender) Tropfen hängt, zweitens die Röhre in eine große Flüssigkeitsmasse eintaucht. Wird es so eingerichtet, daß der Meniskus bei beiden Beobachtungen an derselben Stelle der Röhre steht, so braucht der Randwinkel nicht bekannt zu sein.

5. Reflexionsmethode von Eötvös.

Um ganz unabhängig zu sein vom Randwinkel, mißt Eötvös[3] die Differenzen der Höhen z und Neigungen τ zweier Stellen einer freien kapillaren Oberfläche, indem er die zwei Stellen aufsucht, an denen die von zwei Lichtquellen kommenden Strahlen horizontal reflektiert werden. Ist die Oberfläche zylindrisch, so kann aus zusammengehörigen Werten von z und τ oder aus den Differenzen von solchen nach der Gleichung (20) oder (21) a^2 berechnet werden.

6. Messung von liegenden Tropfen oder Luftblasen.

Man kann entweder nur den größten Durchmesser $2\bar{r}$ und den Abstand ζ der Kuppe von der Ebene des letzteren ausmessen[4], oder außer einer dieser Größen noch den Krümmungsradius in der Kuppe[5], welcher letztere bei Tropfen durch ophthalmometrische Messung der Größe des in der Tropfenkuppe gespiegelten Bildes eines hellerleuchteten Objektes genau bestimmt werden kann.[6] Wie aus Durchmesser $2\bar{r}$ und Kuppenhöhe ζ eines Tropfens oder einer Blase die Oberflächenspannung zu berechnen ist, haben wir bereits in III, 2 A erörtert; am bequemsten ist die dort im Auszug wiedergegebene Heydweillersche Tabelle zu verwenden.[7] Auch die Beziehungen, mittels deren man aus $\bar{r}$ und dem Kuppenkrümmungsradius R_0 die spezifische Kohäsion berechen kann, sind dort bereits erwähnt [vgl. insbesondere Gleichung (36)].

Die Methode der Tropfenmessung ist mehrfach, so von Quincke[8], Heydweiller[9] und Herzfeld[10], auch auf erstarrte Tropfen von Metallen angewendet worden, um deren Oberflächenspannung beim Schmelzpunkt danach zu bestimmen. Die so erhaltenen Resultate sind aber sehr unsicher wegen der Deformation, welche solche Tropfen während des Festwerdens erfahren, wie Gradenwitz auch durch Versuche direkt nachgewiesen hat.[11]

[1] A. Gradenwitz, Neue Methode zur Bestimmung der Kapillarkonstanten verdünnter Salzlösungen. Dissert. Breslau 1902. — [2] H. Sentis, Journ. de phys. (2) **6**. 571. 1887; (3) **6**. 183. 1897. — [3] F. Eötvös, Wied. Ann. **27**. 448. 1886. — [4] G. Quincke, Pogg. Ann. **138**. 141. 1869; **139**. 12. 1870; **160**. 371. 1877. — E. Sieg, Dissert. Berlin 1887. — A. Heydweiller, ibid. **65**. 311. 1898. — [5] A. König, Wied. Ann. **16** 1. 1881. — G. Meyer, ibid. **53**. 845. 1894. — Th. Lohnstein, ibid. **53**. 1062. 1894; **54**. 713. 1895. — [6] Vgl. H. Siedentopf, Dissert. Göttingen 1897. § 2—4. Die Messung des Tropfendurchmessers vermied S. dadurch, daß er den Tropfen aus einer scharfrandigen kreisförmigen Öffnung so weit herauspreßte, bis die Randzone seiner Oberfläche gerade vertikal war, was an dem Minimum der Größe des Spiegelbildes zu erkennen ist. — [7] A. Gradenwitz, Wied. Ann. **67**. 467. 1899. — [8] G. Quincke, Pogg. Ann. **138**. 141. 1869. — [9] A. Heydweiller, Wied. Ann. **62**. 694. 1897. — [10] R. Herzfeld, ibid. **62**. 750. 1897. — [11] A. Gradenwitz, ibid. **67**. 647. 1899.

Bei liegenden Tropfen kann man, wenn man noch die Höhe der Kuppe über der als Unterlage dienenden ebenen Fläche mißt, außer a^2 auch den Randwinkel an letzterer berechnen.[1]

Im Prinzip mit der Methode der Ausmessung von Tropfen und Blasen ganz gleichartig ist die von LOHNSTEIN[2] (allerdings mehr zum Zwecke der Verifikation der Formeln für kapillare Rotationsflächen) angewandte mikrometrische Ausmessung des Flüssigkeitsmeniskus in bis zum Rande gefüllten zylindrischen Gefäßen von mittelgroßem Durchmesser (12 bis 48 mm).

7. Wägung abfallender Tropfen.

Das Gewicht der Tropfen, die vom unteren Ende einer Kapillarröhre oder eines Drahtes abfallen, ist vielfach zur Bestimmung von Kapillarkonstanten benutzt worden; so zuerst von QUINCKE[3] für Metalle und andere Körper beim Schmelzpunkt, indem er Stäbchen tropfenweise abschmelzen oder Tropfen von Drähten abfallen ließ. Für die Berechnung nahm er an, daß das Gewicht des abfallenden Tropfens $= 2\,\bar{r}\,\pi\,\alpha$ sei, wo $\bar{r}$ der Radius der Randlinie des hängenden Tropfens, bei jenen Versuchen also derjenige des zylindrischen Stäbchens ist.

Daß diese Annahme nicht zutrifft, haben bereits die Versuche von HAGEN über das Abtropfen von Scheiben[4], sowie die späteren, von J. TRAUBE[5] und F. ESCHBAUM[6] mit Röhren von verschiedener Weite ausgeführten, für Wasser und andere Flüssigkeiten gezeigt. J. TRAUBE unterschied zwischen dem Gewicht des größten hängenden und des abfallenden Tropfens und bestimmte auch deren Unterschied, d. h. den hängenbleibenden Tropfenrest experimentell[7], ebenso taten dies später nach einem anderen Verfahren GUYE und PERROT.[8] Die Theorie für eine strenge Berechnung des maximalen hängenden Tropfens hat LOHNSTEIN[9] entwickelt (vgl. III, 2, B), wobei sich u. a. ergab, daß die QUINCKEsche Formel auch für diesen nicht, noch weniger also für den abfallenden Tropfen zutrifft (vgl. p. 1147). Über die Berechnung des Gewichts der abfallenden Tropfen, welche LOHNSTEIN auf die Annahme der Gleichheit des Randwinkels vor und nach dem Abfallen gründete, ist ebenfalls schon in III, 2, B berichtet worden. Durch Anwendung seiner Berechnungsweise auf eine große Reihe von Versuchen von J. TRAUBE und von GUYE und PERROT hat er nachgewiesen, daß die so gefundenen Kapillarkonstanten mit den durch Steighöhenmessungen ermittelten im ganzen gut übereinstimmen.[10]

Bereits 1899 hatte Lord RAYLEIGH nach der Methode der Dimensionen für das Gewicht der von einer Fläche vom Radius $\bar{r}$ abfallenden Tropfen den Ausdruck abgeleitet[11]:

$$G = \alpha\,\bar{r}\,\Phi\left(\frac{\bar{r}}{a}\right) \quad , \tag{67}$$

welcher mit demjenigen der LOHNSTEINschen Theorie der Form nach übereinstimmt, aber die unbekannte Funktion Φ an Stelle der von LOHNSTEIN mit $2\pi f$ bezeichneten und theoretisch berechneten (siehe p. 1147) enthält. Diese Funktion Φ

---

[1] N. KASTERIN, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**. I. 203. 1893. — [2] TH. LOHNSTEIN, WIED. Ann. **44**. 52. 1891. — [3] G. QUINCKE, POGG. Ann. **134**. 356; **135**. 621. 1868. — [4] G. HAGEN, Abh. Berliner Akad. d. Wiss. 1845; POGG. Ann. **67**. 167. 1846; **77**. 455. 1849. — [5] J. TRAUBE, Journ. f. prakt. Chem. **34**. 304. 1886. — [6] F. ESCHBAUM, Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1900, Heft 4. — [7] J. TRAUBE, Journ. f. prakt. Chem. **34**. 515. 1886. — [8] A. GUYE u. F. L. PERROT, Arch. sc. phys. nat. Genève **11**. 225. 345. 1901. — [9] TH. LOHNSTEIN, Ann. d. Phys. **20**. 237. 1906. Näherungsformeln für die Größe hängender Tropfen, wobei diese durch Kugeln u. s. w. approximiert werden, gibt G. GUGLIELMO, Rend. Acc. Linc. **12**. 462. 1903. Diese Formeln erfordern aber, abgesehen von ihrer beschränkten Gültigkeit, die Messung des Tropfendurchmessers. — [10] TH. LOHNSTEIN, Ann. d. Phys. **20**. 609. 1906; **22**. 771. 1907. — [11] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **48**. 321. 1899.

siehe VI, 4.) Danach gilt für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c solcher Wellen von der Wellenlänge λ auf der freien Flüssigkeitsoberfläche die Formel:

$$(70)\qquad c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda}\frac{\alpha}{\sigma}$$

oder für diejenige c_{12} der Wellen auf der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten:

$$(70')\qquad c_{12}^2 = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda}\frac{\alpha_{12}}{\sigma_1 + \sigma_2}\ ;$$

vorausgesetzt ist dabei, daß die Tiefe der Flüssigkeit groß ist gegen die Wellenlänge.

Ist λ hinreichend klein — etwa von der Größenordnung eines Millimeters — so überwiegt von den beiden Gliedern der rechten Seite das zweite erheblich über das erste, und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, oder bei gegebener Schwingungszahl die Wellenlänge, hängt hauptsächlich von der Oberflächenspannung ab. In diesem Falle nennt man die Wellen Kapillarwellen (ripples). Die Messung ihrer Wellenlänge bei bekannter Schwingungszahl n kann offenbar zur Bestimmung der Oberflächen- bezw. Grenzflächenspannung dienen; denn man erhält aus (70)

$$(71)\qquad \alpha = \frac{n^2\lambda^3\sigma}{2\pi} - \frac{g\lambda^2\sigma}{4\pi^2}\ ,$$

und ähnlich bestimmt sich α_{12} aus (70').

Diese Methode zur Bestimmung von α ist zuerst von MATTHIESSEN[1] und Lord RAYLEIGH[2], sowie neuerdings von DORSEY[3], WATSON[4], KALÄHNE[5] und besonders von GRUNMACH[6] angewendet worden, von letzterem u. a. auch auf geschmolzene Metalle und verflüssigte Gase, wo die meisten anderen Methoden versagen. Zur Erregung der Kapillarwellen diente bei allen Beobachtern eine (meist elektromagnetisch erregte) Stimmgabel, an deren Zinken Nadeln oder Glasplättchen befestigt waren, die ein wenig in die Flüssigkeit eintauchten. Bei MATTHIESSEN, GRUNMACH und KALÄHNE werden hierzu beide vertikal nach unten gekehrte Zinken benutzt; es gehen dann von den beiden Spitzen zwei Systeme von Kreiswellen aus, welche durch Interferenz ein hyperbolisches System stehender Wellen erzeugen. In einem gewissen Bereiche zwischen den Erregungszentren verlaufen die letzteren nahe geradlinig und parallel, und dort kann die Wellenlänge λ als Abstand benachbarter Wellenberge oder Knotenlinien auf der Achse der Hyperbeln gemessen werden. Dies geschah bei MATTHIESSEN durch Messung des Abstandes zweier weit auseinanderliegender Knotenlinien mit einem Stangenzirkel, bei GRUNMACH in ähnlicher, aber sehr verfeinerter Weise mittels eines Mikroskops mit zwei beweglichen Fadenkreuzen (zum Teil nicht an den Wellen selbst, sondern an einer Photographie derselben); KALÄHNE dagegen benutzte das Wellensystem als Beugungsgitter, indem er Licht von der gerippten Flüssigkeitsoberfläche unter großem Einfallswinkel reflektieren ließ und den Winkelabstand der entstehenden Beugungsbilder maß. RAYLEIGH und nach ihm DORSEY und WATSON benutzten zur Wellenerregung nur eine Zinke einer horizontal gestellten

[1] L. MATHIESSEN, WIED. Ann. **38**. 118. 1889. Das Ziel dieser Arbeit war allerdings weniger die Bestimmung der Kapillarkonstante, als die Prüfung der KELVINschen Theorie der Kapillarwellen. — [2] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **30**. 386. 1890. — [3] N. E. DORSEY, ibid. (5) **44**. 369. 1897. — [4] F. R. WATSON, Phys. Review **12**. 257. 1901. — [5] A. KALÄHNE, Ann. d. Phys. **7**. 440. 1902. — [6] L. GRUNMACH, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **1**. 13. 1899; Ann. d. Phys. **3**. 660. 1900; **9**. 1261. 1902; Wiss. Abh. d. K. Normal-Eichungskommission zu Berlin **3**. 101—198. 1902; Berliner Sitz.-Ber. 1900. p. 829; 1901. p. 914; 1904. p. 1198; 1906. p. 679.

Stimmgabel und beleuchteten das so erzeugte fortschreitende Wellensystem intermittierend in der Schwingungsdauer gleichen Intervallen, so daß die Wellen stationär erschienen; diese intermittierende Beleuchtung wurde mit Hilfe einer zweiten, vermöge der gleichen elektromagnetischen Erregung mit der ersten synchron schwingenden Stimmgabel bewerkstelligt.

10. Schwingungen von Tropfen und Strahlen.

Ein frei schwebender oder fallender Flüssigkeitstropfen, der aus der kugelförmigen Gleichgewichtsform gebracht worden ist, führt um dieselbe Schwingungen aus, deren längste (einer rotationsellipsoidischen Deformation des Tropfens entsprechende) die Periode besitzt:

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sigma R^3}{\alpha}} \quad , \tag{72}$$

wo R der Kugelradius ist.[1] (Vgl. VI, 5.)

Bei abfallenden Tropfen entstehen diese Schwingungen (neben solchen höherer Ordnung) von selbst infolge des Abreißungsvorganges. LENARD hat ihre Schwingungsdauer (für Wasser) dadurch bestimmt, daß er die Fallräume beobachtete, nach deren Durchlaufung sich die Tropfen wieder in der gleichen Schwingungsphase befanden, was nach dem Auftreten bestimmter Reflexe beurteilt werden konnte.[2]

Eine andere dynamische Methode, die jedoch ebenfalls keine allgemeinere Anwendung gefunden hat, beruht auf den Schwingungen von Flüssigkeitsstrahlen um ihre (nahezu) zylindrische Gleichgewichtsform, deren Theorie ebenfalls von Lord RAYLEIGH entwickelt worden ist.[3] (Vgl. VI, 6.) Aus der Wellenlänge der Anschwellungen und Einschnürungen auf solchen Strahlen bestimmte RAYLEIGH die Oberflächenspannung des Wassers und von Seifenlösung, G. MEYER[4] diejenige des Quecksilbers gegen verschiedene Gase, QUINCKE[5] die der Grenzfläche von Wasser und wässerigen Lösungen gegen Alkohol, — alles Fälle, in denen es darauf ankam, an beständig sich neubildenden Oberflächen zu beobachten.

V. Resultate der Konstantenbestimmungen.

1. Oberflächenspannung reiner flüssiger Substanzen gegen Luft oder gesättigten Dampf.

A) Wasser. Für Wasser liegt eine überaus große Zahl von Bestimmungen der Kapillarkonstanten vor, deren Resultate jedoch zum großen Teil sehr stark differieren.[6] Der Grund dieser Abweichungen liegt in vielen Fällen, wo auffallend kleine Werte von α gefunden worden sind, jedenfalls in der außerordentlichen Empfindlichkeit der Oberflächenspannung des Wassers gegen geringe Verunreinigungen der Wasseroberfläche durch fettige Substanzen — einer Eigentümlichkeit des Wassers, die wahrscheinlich mit dem besonders großen Werte seiner Oberflächenspannung zusammenhängt, und auf die

[1] Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. **29.** 377. 1879. — [2] P. LENARD, WIED. Ann. **30.** 209. 1887. — [3] Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. **29.** 72. 1879; Scient. Papers **1.** 361. 377; Phil. Mag. **34.** 145. 1892. — A. M. WORTHINGTON, Phil. Mag. (5) **20.** 66. 1885. — [4] G. MEYER, WIED. Ann. **66.** 523. 1898. — [5] G. QUINCKE, Ann. d. Phys. **9.** 1. 1902. — [6] Eine nahezu vollständige Zusammenstellung aller Bestimmungen nebst Literaturangaben bis 1892 findet sich bei B. WEINBERG, Ztschr. f. physikal. Chem. **10.** 34. 1892.

Beobachter	Methode	(α) bei 18° in $\frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}$ Grenzwerte	Mittelwert	a^2 in mm²
Proctor Hall 1893[1]	Lamellenspannung (1) . .	7,371—7,520	7,517	15,073
Wilhelmy 1863[2]	Vertikale Adhäsionsplatte (2)	—	7,945	15,912
Timberg 1887[3]	Adhäsionsring aus Platin (3)	—	7,831	15,682
Weinberg 1892[4]	„ „ Kupfer	—	7,83	15,681
Cantor 1892[5]	„ „ Nickel	—	7,376 (Temperatur?)	14,778
Gallenkamp 1902[6]	Horizontale Adhäsionsplatte (3)	—	7,356	14,732
Nansen 1900[7]	Vertikale Adhäsionsplatte (3)	7,5 (größter Wert)	—	15,02
R. H. Weber 1901[8]	„ „ (3)	7,37 (größter Wert)	—	14,76
A. Mayer 1897[9]	Schwimmende Ringe (3) .	—	7,77	15,56
Quincke 1870[10]	Steighöhe (4)	—	7,205	14,43
„ 1877[11]	„	—	7,35	14,72
„ 1894[12]	„	7,258—7,846	7,496	15,013
Volkmann 1882[13]	„	—	7,46	14,94
„ 1894[14]	„	—	7,410	14,841
„ 1895[15]	„	—	7,440	14,90
„ 1898[16]	„	7,445—7,452	7,419	14,92
Ramsay u. Shields 1893[17]	„	—	7,221	14,437
Sentis 1887[18]	Steighöhe u. Tropfendruck (4)	7,486—7,557	7,525	15,07
Magie 1885[19]	Steighöhe und Krümmung des Meniskus	6,82 —7,62	7,234	14,488
Quincke 1870[20]	Luftblasen (6)	7,24 —7,65	7,515	15,05 (ber. von Heydweiller[22])
„ 1877[21]	„ (6)	—	7,425	14,87 (ber. von Heydweiller[22])
Sieg 1887[23]	„	—	7,13	14,29 (ber. von Heydweiller[22])
Timberg 1887[24]	„	—	7,878	—
Lohnstein 1891 u. 1894[25]	Ausmessung des Meniskus in Zylindern (6) . . .	7,27 —7,69	7,460	15,00
Cantor 1892[26]	Druck in Blasen (8) . . .	—	7,655	15,331
Forch 1905[27]	„ „ „ . . .	—	7,777	15,575
Lord Rayleigh 1890[28]	Kapillarwellen (9) . . .	7,503—7,564	7,536	15,093
Dorsey 1897[29]	„ . . .	7,417—7,481	7,466	14,953
Grunmach 1902[30]	„ . . .	—	7,685	15,58
Kalähne 1902[31]	„ . . .	7,476—7,577	7,520	15,06
Brümmer 1903[32]	„ . . .	—	7,58	15,18
Kolowrat-Tscherwinski 1904[33]	„ . . .	—	7,65	15,32
Lord Rayleigh 1879[34]	Schwingende Strahlen (10)	—	7,35	14,72
Lenard 1887[35]	„ Tropfen (10)	7,14 —7,905	7,37	14,76

[1] Proctor Hall, Phil. Mag. (5) **36.** 410. 1893. — [2] L. Wilhelmy, Pogg. Ann. **119.** 186. 1863. — [3] G. Timberg, Wied. Ann. **30.** 558. 1887. — [4] B. Weinberg, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 49. 1892. — [5] M. Cantor, Wied. Ann. **47.** 408. 1892. — [6] W. Gallenkamp, Ann. d. Phys. **9.** 475. 1902. — [7] F. Nansen, North Polar Expedition, Scient. Results **10.** 61. 1900. — [8] R. H. Weber, Ann. d. Phys. **4.** 718. 1901. — [9] A. Mayer, Sillim. Journ. (4) **3.** 253. 1897; Nature **56.** 21. — [10] G. Quincke, Pogg. Ann. **139.** 9. 1870. — [11] G. Quincke, ibid. **160.** 371. 1877. — [12] G. Quincke, Wied. Ann. **52.** 14. 1894. — [13] P. Volkmann, ibid. **17.** 363. 1882. — [14] P. Volkmann, ibid. **53.** 653. 1894. — [15] P. Volkmann, ibid. **56.** 483. 1895. — [16] P. Volkmann, ibid. **66.** 200—204. 1898. — [17] W. Ramsay u. J. Shields, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 433. 1893. — [18] H. Sentis, Journ. de phys. (2) **6.** 571. 1887. — [19] W. F. Magie, Wied. Ann. **25.** 430. 1885. — [20] G. Quincke, Pogg. Ann. **139.** 12. 1870. — [21] G. Quincke, ibid. **160.** 355. 1877. — [22] A. Heydweiller, Wied. Ann. **65.** 311. 1898. — [23] E. Sieg, Dissertation Berlin 1887. — [24] G. Timberg, Wied. Ann. **30.** 558. 1887. — [25] Th. Lohnstein, ibid. **53.** 1073. 1894. — [26] M. Cantor, ibid. **47.** 420. 1892. — [27] C. Forch, Ann. d. Phys. **17.** 750. 1905. — [28] Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **30.** 395. 1890. — [29] N. E. Dorsey, ibid. (5) **44.** 369. 1897. — [30] L. Grunmach, Ann. d. Phys. **9.** 1283. 1902. — [31] A. Kalähne, ibid. **7.** 462. 1902. — [32] A. Brümmer, Dissert. Rostock 1903. — [33] L. Kolowrat-Tscherwinski, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36.** 265. 1904. — [34] Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **29.** 72. 1879. — A. M. Worthington, Phil. Mag. (5) **20.** 66. 1885. — [35] P. Lenard, Wied. Ann. **30.** 232. 1887.

wir an späterer Stelle ausführlicher zurückkommen werden. Es können wegen dieses Verhaltens von Wasseroberflächen, auf welches zuerst MARANGONI[1] hingewiesen hat, nur solche Beobachtungen zur Bestimmung der Oberflächenspannung des reinen Wassers Verwendung finden, bei denen alle mit der Wasseroberfläche in Berührung kommenden festen Körper auf das Sorgfältigste (am besten durch Ausglühen) gereinigt worden sind, und die Oberfläche selbst nicht längere Zeit mit der Luft in Berührung gestanden hat. Am sichersten wird vollkommene Reinheit der Oberfläche dadurch erreicht, daß man dieselbe sich entweder dauernd oder doch kurz vor jeder Beobachtung neu bilden läßt, was z. B. bei der Methode der Kapillarwellen durch eine von RÖNTGEN[2] angegebene Vorrichtung zu bewerkstelligen ist, wobei die Flüssigkeit im Versuchsgefäß immer von unten her erneuert wird und über den Rand abfließt.

Außer auf diese Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung der die Oberflächenspannung herabsetzenden Verunreinigungen muß bei den Beobachtungen auf konstante Temperatur geachtet werden, da die Oberflächenspannung von dieser ziemlich stark abhängig ist. (Näheres darüber siehe unter V, 3.)

In der Tabelle auf p. 1166 (die zum Teil aus Zusammenstellungen von QUINCKE[3] und KALÄHNE[4] entnommen ist) wird eine Übersicht der Resultate der zuverlässigeren Bestimmungen, insbesondere der neueren, gegeben; sie enthält die mittels des Temperaturkoeffizienten $-0{,}002208$ auf 18° C. reduzierten Mittelwerte von (α) und a^2, sowie zum Teil die Grenzwerte ersterer Größe, und außerdem die Angabe der Methode unter Hinweis auf den Paragraphen, in welchem dieselbe im Abschnitt IV behandelt ist; die Anordnung ist der dortigen Reihenfolge der Methoden entsprechend gewählt. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß der wahrscheinlichste Wert von $(\alpha)_{18}$ für frische Wasseroberflächen etwa 7,7, derjenige von a^2_{18} etwa 15,4 beträgt. Dies gilt für Wasser in Berührung mit Luft von Atmosphärendruck. Auf die Grenzfläche gegen gesättigten Wasserdampf beziehen sich nur die Bestimmungen von RAMSAY und SHIELDS; doch darf aus deren Resultat [$(\alpha) = 7{,}22$] wohl kaum geschlossen werden, daß die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft tatsächlich größer sei als die gegen den gesättigten Dampf, um so weniger, als z. B. QUINCKE eine Abnahme der Oberflächenspannung frisch gebildeter Oberflächen an der Luft beobachtet hat.[5] Ein Einfluß der Luft scheint jedoch nach VOLKMANNs Beobachtungen[6] bei mit Luft gesättigtem Wasser nicht mehr vorhanden zu sein. (Über den Einfluß absorbierter Gase siehe unten, 2, B).

B) Verschiedene organische Flüssigkeiten. Aus der großen Zahl der vorhandenen Bestimmungen seien nachstehend nur solche für eine Reihe häufiger vorkommender Substanzen mitgeteilt. Dieselben beziehen sich alle auf die Grenzfläche gegen Luft, ausgenommen diejenigen von RAMSAY und SHIELDS, welche für die Grenze gegen den gesättigten Dampf gelten. (Vgl. nächste Tabelle).

Zahlreiche weitere Bestimmungen haben außer den genannten Beobachtern u. A. MENDELEJEFF[7], BÈDE[8], SCHIFF[9], DUTOIT und FRIEDRICH[10] ausgeführt. Nach BARTOLI und CANTONI soll für alle Flüssigkeiten, die nur C, H, O und S enthalten, der Quotient $a^2/c\sigma$, wo c die spezifische Wärme bezeichnet, einen konstanten Wert haben.[11]

[1] C. MARANGONI, Rend. Acc. Linc. (4) **5.** 25; Nouv. Cim. (3) **3.** 50. 97. 192. 1878; Beibl. **3.** 842. 1879. — [2] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **46.** 152. 1892. — [3] G. QUINCKE, ibid. **52.** 1. 1894. — [4] A. KALÄHNE, Ann. d. Phys. **7.** 467. 1902. — [5] G. QUINCKE, POGG. Ann. **160.** 573. 1877. — [6] P. VOLKMANN, WIED. Ann. **11.** 177. 1880; **17.** 353. 1882. — [7] D. MENDELEJEFF, C. R. **50.** 52; **51.** 97. 1860. — [8] F. BÈDE, Mém. d. Bruxelles (5) **30.** 1—198. 1861. — [9] R. SCHIFF, Chem. Ber. **15.** 2965. 1882; **18.** 1603. 1885; Atti Ac. d. Linc. **18.** 449. 1883; **19.** 388. 1884. — [10] P. DUTOIT u. L. FRIEDRICH, Arch. de Genève (4) **9.** 105. 1900. — [11] A. BARTOLI, Nuov. Cim. (3) **6.** 141. 1879. — F. CANTONI, Atti Ac. d. Linc. (3) **4.** 74. 1880. — A. BARTOLI, ibid. **7.** 340. 1884.

Substanz	Chem. Zusammensetzung	Temperatur	$(\alpha)\frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}$	$a^2(\text{mm}^2)$	Beobachter	Methode
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	15°	1,795	4,996	BRUNNER 1847	Steighöhe
		20°	1,71	4,80	"	"
		20°	1,68	4,72	RAMSAY und SHIELDS 1893	"
Äthylalkohol	C_2H_5OH	15—20°	2,29	5,805	QUINCKE	"
			2,35	5,96		Luftblasen
		20°	2,30	5,77	TIMBERG	"
		20°	2,24	5,89	RAMSAY und SHIELDS	Steighöhe
		22,8°	1,9[1]–2,1	4,76[1] bis 5,26	GRUNMACH 1902	Kapillarwellen
Methylalkohol	CH_3OH	20°	2,34	5,94	RAMSAY und SHIELDS	Steighöhe
Amylalkohol	$(CH_3)_2CH$ $CH_2.CH_2.OH$	21°	2,38	5,88	CANTOR 1892	Blasendruck
Glyzerin	$C_3H_5(OH)_3$	18°	6,65	10,9	"	Adhäsionsring
Essigsäure	CH_3COOH	20°	2,39	5,02	RAMSAY und SHIELDS	Steighöhe
Chloroform	$CHCl_3$	16,6°	2,73	3,67	QUINCKE	"
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	20°	2,615	3,29	RAMSAY und SHIELDS	"
Schwefelkohlenstoff	CS_2	19,4°	3,42	5,40	Dieselben	"
		20°	3,23	5,07	MAGIE	Steighöhe u. Krümmungsradius
			3,34	5,26	QUINCKE	Steighöhe
			3,27	5,15		Luftblasen
Benzol	C_6H_6	17,5°	2,97	6,74	VOLKMANN	Steighöhe
		22,5°	2,995	6,80	CANTOR	Blasendruck
Toluol	$C_6H_5CH_3$	17,5°	2,90	6,72	VOLKMANN	Steighöhe
m – Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	15,7°	2,95	6,80	RAMSAY und SHIELDS	"
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	13,6°	4,355	7,34	Dieselben	"
Anilin	$C_6H_5NH_2$	17,5°	4,49	8,78	VOLKMANN	"
Petroleum, russisch. ($\sigma = 0,822$)		18°	3,11	7,55	GRUNMACH	Kapillarwellen
Petroleum, amerik. ($\sigma = 0,756$)		18°	3,00	7,92	"	"
Terpentinöl ($\sigma = 0.894$)		21°	2,72	6,10	MAGIE	Steighöhe u. Krümmungsradius
Terpentinöl ($\sigma = 0,887$)			2,765	6,24	QUINCKE	Steighöhe
Olivenöl ($\sigma = 0,9136$)		20°	3,27	7,16	"	"

C) Quecksilber. Nächst dem Wasser ist das Quecksilber am häufigsten auf seine Kapillarkonstanten untersucht worden. Dasselbe teilt mit ersterer Flüssigkeit die große Empfindlichkeit seines kapillaren Verhaltens gegen Verunreinigungen seiner Oberfläche. Als Kriterium für möglichste Reinheit der Oberfläche kann dienen, daß sich Wasser auf derselben ausbreitet; hierzu ist nach QUINCKE notwendig, daß man das destillierte und mittels Säure chemisch gereinigte Quecksilber noch in feinen Tröpfchen durch reines, warmes Wasser wiederholt hindurchfallen läßt.[2] Aber auch dann erhält man an frisch gebildeten Oberflächen an der Luft keine konstanten Werte der Oberflächenspannung, vielmehr sinkt diese erst schnell, dann langsamer infolge der Adsorption von Luft. Ein analoges Verhalten zeigt sich nach Untersuchungen von STÖCKLE[3] und G. MEYER[4]

[1] Der kleinste Wert wurde an einer ganz frisch gebildeten Alkoholoberfläche beobachtet; er stieg dann in $^1/_2$ Stunde auf $(\alpha) = 2,1$, jedenfalls infolge von Wasseraufnahme aus der Luft. — [2] G. QUINCKE, POGG. Ann. 139. 67. 1870. — [3] J. STÖCKLE, WIED. Ann. 66. 499. 1898. — [4] G. MEYER, ibid. p. 523.

in anderen Gasen, nur im Vakuum erhält man einen konstanten Wert und zwar nach STÖCKLE $(\alpha) = 44{,}4$ bei 15^0. Die Spannung einer frischen Quecksilberoberfläche in Berührung mit verschiedenen Gasen von Atmosphärendruck ist (in mg-Gew./mm)

	nach MEYER	nach STÖCKLE
in Luft	51,5	48,8
„ Sauerstoff	51,4	48,7
„ Stickstoff	50,5	49,8
„ Wasserstoff	56,5	47,9
„ Kohlensäure	49,6	49,0

Die Bestimmungen von MEYER sind nach der Methode der schwingenden Strahlen, also an beständig neu gebildeten Oberflächen ausgeführt, diejenigen von STÖCKLE dagegen durch Messung des Krümmungsradius mittels Spiegelung nach A. KÖNIG, also an Flächen, die bereits eine, wenn auch kurze, Zeit mit dem Gase in Berührung waren, weshalb sie auch beträchtlich kleinere Werte lieferten.

Nach dem Gesagten ist es erklärlich, weshalb verschiedene Beobachtungsmethoden für die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Luft sehr variierende Werte ergeben haben, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Beobachter	Methode	Temp.	(α)	a^2	a
LAPLACE 1806[1]	Tropfenhöhe (6)		44,05	6,50	2,548
DESAINS[2]	Tropfenhöhe und Randwinkel	20°	46,6	6,85	2,62
QUINCKE[3]	Tropfenhöhe und Radius (6), berechnet von HEIDWEILLER[4]	20°	47,8	7,05	2,655
SIEG[5]	Desgleichen	20°	45,6	6,71	2,591
MAGIE[6]	Depression und Kuppenkrümmung . .	„	45,9	6,76	2,60
QUINCKE[7]	Depression in Kapillaren (4)	„	55,78	8,51	2,92
CANTOR[8]	Druck in Blasen (8)	„	46,6	6,85	2,62
	„ „ Tropfen (8).	„	45,9	6,76	2,60
SENTIS[9]	Schwimmende Platten (3)	„	39,23	5,8	2,41
G. MEYER[10]	Tropfendurchmesser u. Krümmungsradius (6) berechnet von LOHNSTEIN[11]. . . .		43,68		
SIEDENTOPF[12]	Tropfendurchmesser u. Krümmungsradius (6)	„	45,6	6,70	2,588
STÖCKLE[13]	„ „	17°	48,8 (Anfangswert)	7,21	2,683
LENARD[14]	Schwingende Tropfen (10)	20°	47,1	6,94	2,636
PICCARD[15]	Schwingende Strahlen (10)		50	7,36	2,71
G. MEYER[16]	„ „	18°	51,5	7,60	2,76
MATTHIESSEN[17]	Kapillarwellen (9), berechnet von HEYDWEILLER[4].	20°	48,3	7,10	2,666
MICHIE SMITH[18]	Kapillarwellen	20°	53,9	7,93	2,82
KALÄHNE[19]	„	18°	44 (größter Wert)	6,49	2,545
GRUNMACH[20]	„	18°	50 Anfangswert, sinkt auf	7,36	2,71
			40	5,9	2,43

[1] P. S. LAPLACE, Mécan. cél. **4**. 538. 1845. — [2] P. DESAINS, Ann. chim. phys. (3) **51**. 438. 1857. — [3] G. QUINCKE, POGG. Ann. **139**. 12. 1870. — [4] A. HEYDWEILLER, WIED. Ann. **65**. 311. 1898. — [5] E. SIEG, Dissert. p. 25. 1887. — [6] J. MAGIE, WIED. Ann. **25**. 428. 1885. — [7] G. QUINCKE, ibid. **52**. 19. 1894. — [8] M. CANTOR, ibid. **47**. 415—416. 1892. — [9] H. SENTIS, Journ. de phys. **9**. 385. 1890. — [10] G. MEYER, WIED. Ann. **53**. 845. 1894. — [11] TH. LOHNSTEIN, ibid. **54**. 713. 1895. — [12] H. SIEDENTOPF, ibid. **61**. 238. 1897. — [13] J. STÖCKLE, ibid. **66**. 499. 1898. — [14] P. LENARD, ibid. **39**. 238. 1887. — [15] J. PICCARD, Arch. sc. phys. Genevè **24**. 29. 1890. — [16] G. MEYER, WIED. Ann. **66**. 523. 1898. — [17] L. MATTHIESSEN, ibid. **38**. 128. 1889. — [18] MICHIE SMITH, Proc. Roy. Soc. Edinb. **17**. 120. 1890. — [19] A. KALÄHNE, Ann. d. Phys. **7**. 471. 1902. — [20] L. GRUNMACH, ibid. **9**. 1261. 1902.

Der Wert von (α) für die reine, aber mit Luft gesättigte Quecksilberoberfläche scheint danach zwischen 44 und 46 zu liegen. — Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung des Quecksilbers ist kleiner als der des Wassers, er beträgt nach JÄGER[1] — 0,00013.

D) Andere Metalle beim Schmelzpunkt. Für geschmolzene Metalle hat zuerst QUINCKE die Oberflächenspannung bestimmt, und zwar teils aus dem Gewicht abfallender Tropfen[2], teils aus den Dimensionen erstarrter flacher Tropfen.[3] Von den diesen Methoden anhaftenden Unsicherheiten ist schon unter IV, 6 und 7 die Rede gewesen. Für einige leicht schmelzbare Metalle sind später nach zuverlässigeren Methoden Messungen ausgeführt von SIEDENTOPF[4] (durch optische Krümmungsradiusmessung, s. IV, 6, p. 1160) und von GRUNMACH[5] (nach der Methode der Kapillarwellen). Bei den Beobachtungen an unedlen Metallen befanden sich diese, um Oxydation der Oberfläche zu verhindern, in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Die Resultate für (α) und a^2 sind folgende.

Substanz	Temp.	(α)	a^2	Beobachter	Methode
Gold	1070°	104,0	11,7	QUINCKE	Tropfengewicht
„		62,4	6,90	HEYDWEILLER[6]	Tropfendimensionen
Silber	1000°	45,1	8,55	QUINCKE	Tropfengewicht.
„		46,1	8,74	ber. von LOHNSTEIN[7]	
Platin	(2000°)	169	17,88	QUINCKE	„
Zinn	226°	59,85	17,1 [8]	„	„
		62,43	17,87	SIEDENTOPF	Krümmungsradius
„	240°	36,6	10,47	GRUNMACH	Wellen
Wismut . . .	264°	38,93	7,8 [8]	QUINCKE	Tropfengewicht
		43,78	8,76	SIEDENTOPF	Krümmungsradius
Antimon . . .	432°	25,0	7,635	QUINCKE	Tropfengewicht
Blei	325°	45,66	8,6 [8]	„	„
		51,94	9,78	SIEDENTOPF	Krümmungsradius
„	335°	48,2	9,06	GRUNMACH	Wellen
Zink	360°	87,7	25,42	QUINCKE	Tropfengewicht
Cadmium . . .	318°	70,65	17,7 [8]	„	„
		84,85	21,25	SIEDENTOPF	Krümmungsradius
Kalium . . .	58°	37,06	85,74	QUINCKE	Tropfengewicht
Natrium . . .	90°	52,97	52,97	„	„

Wie man sieht, sind die Werte der Oberflächenspannung bei den Metallen sehr viel größer als bei Wasser und organischen Flüssigkeiten. Die spezifische Kohäsion ist bei weitem am größten bei Natrium und Kalium.

E) Andere geschmolzene anorganische Substanzen. Auch für Schwefel, Selen, Phosphor und zahlreiche Salze hat QUINCKE in den schon zitierten Arbeiten Bestimmungen nach der Methode der abfallenden Tropfen ausgeführt, indem er diese Substanzen aus einem Trichter mit kapillarer Spitze oder von einem Platindraht abtropfen ließ; auch die Ausmessung erstarrter Tropfen hat er auf Salze angewendet. Einige seiner Resultate s. nächste Tabelle.

Bestimmungen mittels abfallender Tropfen liegen ferner vor von J. TRAUBE[9] (nur relativ) und MOTYLEWSKI.[10] Der von QUINCKE aus der Gesamtheit seiner Beobachtungsresultate abgeleitete Satz, daß die spezifischen Kohäsionen aller Substanzen (einschließlich der Metalle) beim Schmelzpunkt einfache Vielfache

[1] G. JÄGER, Wiener Sitzungsberichte **101**. 954. 1892. — [2] G. QUINCKE, POGG. Ann. **134**. 356; **135**. 621. 1868. — [3] G. QUINCKE, ibid. **138**. 141. 1869; **160**. 356. 1877; WIED. Ann. **64** 618. 1898. — [4] H. SIEDENTOPF, ibid. **61**. 238. 1897. — [5] L. GRUNMACH, Verh. d. deutsch. physikal. Ges. **1**. 13. 1899. — [6] A. HEYDWEILLER, WIED. Ann. **61**. 694. 1897. — [7] TH. LOHNSTEIN, Ann. d. Phys. **20**. 266. 1906. — [8] Die Werte für Sn, Cd, Pb, Bi sind aus den Beobachtungen QUINCKEs unter Benutzung neuerer Bestimmungen der Dichte von SIEDENTOPF berechnet. — [9] J. TRAUBE, Ber. d. chem. Ges. **24**. 3074. 1891. — [10] S. MOTYLEWSKI, Ztschr. f. anorganische Chemie **38**. 410. 1903.

von 4,3 seien, hat sich dabei nicht allgemein bestätigt gefunden, obgleich eine gewisse Gruppenanordnung der untersuchten Substanzen nach der Größe der spezifischen Kohäsion immerhin erkennbar ist.

	(α)	a^2	Methode
Schwefel	4,27	4,28	Tropfengewicht
Selen	7,16	3,42	„
Phosphor (in CO_2)	4,17	4,58	„
KCl	7,06	8,76	Tropfendimensionen
NaCl	6,77	8,41	„
KBr	4,93	4,49	„
NaBr	4,99	4,08	„
KNO_3	7,11	8,35	Tropfengewicht
$NaNO_3$	8,03	8,55	„
K_2CO_3	16,3	16,33	„
Na_2CO_3	18,22	17,88	„
K_2SO_4	18,1	17,25	„
Na_2SO_4	18,52	17,64	„

Für Schwefel ist noch eine Untersuchung von ZICKENDRAHT[1] nach der CANTORschen Methode des Austrittsdrucks von Luftblasen zu erwähnen, welche als Mittelwert zwischen dem Schmelzpunkt und 160° (α) = 6, bei höherer Temperatur (wo der Schwefel zähflüssig wird) ein starkes Ansteigen von (α) bis etwa 12 und weiterhin wieder Sinken unter 5 ergab.

F) Verflüssigte Gase. Die folgenden Angaben beziehen sich meist auf die Siedetemperatur oder ihr naheliegende Temperaturen und gelten für die Grenzfläche gegen den gesättigten Dampf.

Substanz	Temp.	(α)	a^2	Beobachter	Methode
Sauerstoff	− 183° C	1,848	2,354	BALY und DONNAN[2]	Steighöhe
„	− 193	1,602	2,695	„	„
„	− 182,7	1,332	2,304	GRUNMACH[3]	Kapillarwellen
Stickstoff	− 183	0,627	1,663	BALY und DONNAN[2]	Steighöhe
„	− 193	0,842	2,110	„	„
„	− 195,9	0,867	2,153	GRUNMACH[3]	Kapillarwellen
Luft, mit 50% O	− 190,3	1,18	2.406	GRUNMACH[4]	„
„ „ 67,6 O	− 190,3	1,22	2,312	„	„
Argon	− 183	1,072	1,550	BALY und DONNAN[2]	Steighöhe
Kohlenoxyd	− 183	2,54	2,494	„	„
„	− 193	2,88	2,824	„	„
Stickoxydul	− 89,3	2,68	4,296	GRUNMACH[5]	Kapillarwellen
Schwefeldioxyd	− 25	3,39	4,519	GRUNMACH[6]	„
Ammoniak	− 29	4,255	12,70	„	„
Chlor	− 72	3,425	4,176	„	„

Weitere Angaben für CO_2 und N_2O bei verschiedenen Temperaturen s. unter 3.

2. Flüssigkeitsgemische und Lösungen.

A) Für Gemische zweier Flüssigkeiten sind verschiedene Formeln zur Berechnung der Kapillarkonstanten aus denen ihrer Komponenten aufgestellt

[1] H. ZICKENDRAHT, Ann. d. Phys. **21**. 141. 1906. — [2] E. C. BALY und F. G. DONNAN, Trans. Chem. Soc. **81**. 918. 1902. — [3] L. GRUNMACH, Berliner Sitzungsberichte 1906. 679; Phys. Ztschr. **7**. 740. 1902. — [4] L. GRUNMACH, Ann. d. Phys. **6**. 559. 1901. — [5] L. GRUNMACH, ibid. **15**. 401. 1903; Phys. Ztschr. **5**. 677. 1904. — [6] L. GRUNMACH, Berliner Sitzungsberichte 1900. p. 829; Phys. Ztschr. **1**. 613. 1900.

worden. Nach Beobachtungen von RODENBECK[1] an Gemischen von Alkohol und Wasser, Alkohol und Chloroform, Chloroform und Äther, Chloroform und Petroleum, Äther und Petroleum soll sich die Konstante a durch die Gleichung darstellen lassen:

$$(73)\qquad a = a_1 v_1 + a_2 v_2 \quad ,$$

wo v_1, v_2 die Volumverhältnisse der Komponenten in der Mischung sind (also $v_1 + v_2 = 1$ gesetzt ist).

SUTHERLAND[2] gelangte durch molekulartheoretische Betrachtungen zu der Formel:

$$(74)\qquad \frac{\alpha}{\sigma^2} = \left(p_1 \frac{\sqrt{\alpha_1}}{\sigma_1} + p_2 \frac{\sqrt{\alpha_2}}{\sigma_2}\right)^2 \quad ,$$

wo p_1, p_2 die Gewichtsverhältnisse bedeuten, oder in anderer Form (wenn von etwaiger Kontraktion bei der Mischung abgesehen wird)

$$(74')\qquad a\sqrt{\sigma} = a_1\sqrt{\sigma_1}\cdot v_1 + a_2\sqrt{\sigma_2}\cdot v_2 \quad ,$$

welche er für 28 Paare von Flüssigkeiten annähernd bestätigt fand. Dieselbe ist ein spezieller Fall der von POISSON[3] aufgestellten Formel

$$(75)\qquad \alpha = v_1^2 \alpha_1 + 2 v_1 v_2 \alpha_{12} + v_2^2 \alpha_2 \quad ,$$

worin α_{12} eine für die Kombination der beiden mischbaren Flüssigkeiten charakteristische Konstante ist. Zu der gleichen Formel gelangte auch VOLKMANN für den Fall, daß bei der Mischung keine Kontraktion stattfindet, und prüfte dieselbe an den Beobachtungen von RODENBECK (welche sie besser darstellt, als dessen Mischungsformel), sowie später an seinen eigenen Beobachtungen an gemischten Salzlösungen.[4] WHATMOUGH[5] hat diese Beziehung an zahlreichen neuen, nach der Methode des Austrittsdrucks von Luftblasen (IV, 8) ausgeführten Bestimmungen geprüft und sie für die Mischungen Benzol–Toluol, Benzol–Aceton, Aceton–Chloroform, Wasser–Salpetersäure, Wasser–Salzsäure bestätigt gefunden, für viele andere dagegen nicht. LINEBARGER, der ebenfalls eine Anzahl von Mischungen untersucht hat, versuchte, deren Oberflächenspannung nach der linearen Mischungsformel zu berechnen, indem er die Mengen der Komponenten in Molekularprozenten ausdrückte, fand aber dabei in den meisten Fällen keine Übereinstimmung mit den Beobachtungen.[6]

RAMSAY und Miß ASTON[7] haben geprüft, ob die „molekulare Oberflächenenergie" — d. i. das Produkt $\alpha(Mv)^{2/3}$, wenn M das Molekulargewicht bedeutet — sich bei Mischungen additiv verhält. Sie fanden, daß dies in manchen Fällen, z. B. bei Toluol und Piperidin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zwar der Fall ist, in anderen, wie bei Chloroform und Schwefelkohlenstoff, aber nicht.

Es seien hier noch wegen ihres praktischen Interesses (z. B. mit Rücksicht auf die Korrektion bei Aräometermessungen, siehe p. 1194) die Werte der Oberflächenspannung und spezifischen Kohäsion für Schwefelsäure verschiedener Verdünnungsgrade (bei 19 bis 22° C) nach Messungen, die von GRUNMACH[8] mittels Kapillarwellen ausgeführt sind, mitgeteilt:

[1] H. RODENBECK, Dissert. Bonn 1879; Beibl. **4.** 104. — [2] W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **38.** 188. 1894; (5) **40.** 477. 1894. — [3] S. D. POISSON, Nouv. Théorie de l'action capillaire. Paris 1831. p. 107. 293. — [4] P. VOLKMANN, WIED. Ann. **16.** 334; **17.** 384. 1882. — [5] W. H. WHATMOUGH, Ztschr. f. phys. Chem. **39.** 129. 1901. Vgl. dazu jedoch M. CANTOR, Ann. d. Phys. **7.** 698. 1902. — [6] C. E. LINEBARGER, SILL. Journ. **2.** 226. 1896. — [7] W. RAMSAY u. E. ASTON, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 89. 1894. — [8] L. GRUNMACH, Ann. d. Phys. **9.** 1261. 1902.

Prozentgehalt an H_2SO_4	10	20	30	40	50
(α)	7,71	7,83	7,91	8,03	8,32
a^2	14,46	13,74	13,0	12,3	11,94

Nach LINEBARGER[1] soll die Oberflächenspannung der Schwefelsäure bei etwa 50 % H_2SO_4 ein Maximum erreichen.

Alle vorstehend besprochenen Beobachtungen beziehen sich auf die Oberflächenspannung gegen Luft. Messungen der Oberflächenspannung eines Gemisches gegen dessen gesättigten Dampf, der natürlich auch veränderliche Zusammensetzung und verschiedenen Druck besitzt, hat VAN ELDIK[2] an Äthylen—Chlormethyl—Mischungen nach der Methode der Steighöhen angestellt.

B) Lösungen von Gasen. Daß die Oberflächenspannung des Wassers bei längerer Berührung mit der Luft eine Veränderung, und zwar eine Abnahme, erfährt, ist oft beobachtet worden, z. B. schon 1845 von G. HAGEN[3] an Steighöhen, 1877 von QUINCKE[4] an flachen Luftblasen. In den meisten Fällen, namentlich wo die Abnahme beträchtlich war, dürfte es sich dabei allerdings nicht um den Einfluß der Luft als solcher, sondern um denjenigen von kleinen Verunreinigungen gehandelt haben, die auf die Flüssigkeitsoberfläche gelangten (siehe V, 7), zumal da andere Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, jenes Verhalten nicht zeigten. Daß aber auch die Absorption der Luft durch Wasser einen, wenn auch geringen Einfluß hat, machen Versuche von VOLKMANN[5] wahrscheinlich, bei denen er besser konstante Steighöhen erhielt, wenn das Wasser zuvor mit Luft gesättigt war. Systematisch untersucht ist der Einfluß verschiedener absorbierter Gase auf die Oberflächenspannung α des Wassers neuerdings von K. BÖNICKE[6], indem er (unter Einhaltung der bei der Steighöhenmethode gebotenen Vorsichtsmaßregeln) die Änderung der Steighöhe in feinen Kapillaren beobachtete, die eintrat, wenn der Meniskus mit verschiedenen Gasen (bei Atmosphärendruck) in Berührung gebracht wurde. Es ergab sich daraus stets eine Erniedrigung von α, die verhältnismäßig am größten ist bei Sauerstoff. In nachstehender Zusammenstellung der Endresultate bedeutet m die aus dem Absorptionskoeffizienten berechnete gelöste Gasmenge in Grammäquivalenten pro Liter, $\Delta\alpha$ die entsprechende Änderung der Oberflächenspannung.

Gelöstes Gas	Temperatur	m	$\frac{\Delta\alpha}{\alpha m}$
CO_2 . . .	18°	0,041	− 0,310
N_2O . . .	18	0,029	− 0,307
H_2S . . .	17	0,127	− 0,214
O_2	17	0,00146	− 2,225
N_2	17	0,00073	− 0,88
Luft . . .	17	0,00087	− 1,30

Die in der letzten Kolumne angegebene „molekulare“ Erniedrigung der Oberflächenspannung ist danach für diese Gase von derselben Größenordnung, wie z. B. für Ameisensäure und Essigsäure nach Beobachtungen von FORCH.[7]

Aus dem Werte für Luft folgt, daß die Oberflächenspannung des Wassers im luftleeren Raume (d. h. gegen gesättigten Dampf von 17°) um 0,11 % oder $0{,}008 \frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}$ größer ist als in Luft von Atmosphärendruck.

[1] E. C. LINEBARGER, Journ. Amer. Chem. Soc. **22.** 5. 1900. — [2] A. VAN ELDIK, Zittingsversl. Ak. van Wetensk. Amsterdam 1897/98. p. 18. 74. — [3] G. HAGEN, Abh. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1845. p. 38. — [4] G. QUINCKE, POGG. Ann. **160.** 573. 1877. Q. nennt die Erscheinung „kapillare Nachwirkung“. — [5] P. VOLKMANN, WIED. Ann. **17.** 357. 1882. — [6] K. BÖNICKE, Dissert. Münster 1905. — [7] C. FORCH, WIED. Ann. **68.** 801. 1899.

Auf den Einfluß der gelösten Gase ist jedenfalls zurückzuführen die von KUNDT[1] an verschiedenen Flüssigkeiten beobachtete Abnahme der Oberflächenspannung mit steigendem Drucke des über der Oberfläche befindlichen Gases. Dieselbe beträgt durchschnittlich für die Druckzunahme von 1 kg-Gew./cm^2 (im Intervall bis etwa 100 kg-Gew./cm^2):

bei Wasser–Luft	ca. 0,009 $\frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}$	bei Äther–Wasserstoff	ca. 0,0029 $\frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}$
„ Alkohol–Luft	„ 0,0066 „	„ Alkohol–Wasserstoff	„ 0,0027 „
„ Äther–Luft	„ 0,0077 „		

Übrigens ergab sie sich bei niedrigeren Drucken größer als bei höheren, die Gesamtabnahme also nicht proportional dem Drucke.

C) Lösungen fester (und flüssiger) Substanzen. Bestimmungen der Kapillarkonstanten von Salzlösungen haben zwar bereits z. B. FRANKENHEIM[2], BÈDE[3], BULIGINSKY[4], VALSON[5] ausgeführt, jedoch nach der Steighöhenmethode ohne Beachtung der dabei nötigen Vorsichtsmaßregeln, so daß sichere absolute Werte aus der Mehrzahl jener Beobachtungen nicht abzuleiten sind. Nach VALSON sollen die Steighöhen in derselben Kapillare, und also auch die spezifischen Kohäsionen, für Lösungen, die 1 Grammäquivalent Salz pro Liter enthalten, sich um Größen unterscheiden, welche die Summen bestimmter, für die einzelnen Metalle und Säureradikale charakteristischer „Moduln" sind.

Durch ausgedehnte Untersuchungen, die an Lösungen verschiedener Konzentration teils nach der Steighöhenmethode, teils durch Ausmessung flacher Luftblasen ausgeführt wurden, gelangte QUINCKE[6] 1876 zu dem Resultat, daß die Oberflächenspannung wässeriger Salzlösungen eine lineare Funktion der Konzentration ist, wenn man letztere durch die Zahl der Äquivalente Salz auf 100 Äquivalente Wasser ausdrückt, daß also, wenn y diese Äquivalentzahl, α_w die Oberflächenspannung des reinen Wassers bezeichnet, gilt:

$$(\alpha) = (\alpha_w) + by \quad . \tag{76}$$

Dabei ergab sich für die Konstante b bei Lösungen von Chloriden, sowie von K_2CO_3, Na_2CO_3, $MgSO_4$ nahe derselbe Wert, und zwar folgte aus den Beobachtungen an Kapillarröhren:

$$(\alpha) = 7{,}35 + 0{,}178y \quad .$$

Analog fand QUINCKE für alkoholische Lösungen von 2 LiCl und $CaCl_2$:

$$(\alpha) = 2{,}336 + 0{,}110y \quad .$$

Die spezifische Kohäsion fand er dagegen nur wenig veränderlich mit der Konzentration und zwar meist abnehmend, wenn letztere wächst.

Der QUINCKEsche Satz fand zunächst Bestätigung durch Untersuchungen von VOLKMANN[7] und ROTHER[8], mit der Modifikation jedoch, daß die Konstante b für jedes gelöste Salz einen besonderen Wert besitzt und höchstens für Gruppen von analoger Zusammensetzung nahezu übereinstimmt. So fand z. B. ROTHER:

für	NaCl	KCl	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	$\frac{1}{2}K_2SO_4$
b =	0,1566	0,1666	0,1382	0,1595

[1] A. KUNDT, WIED. Ann. 12. 538. 1881. Dazu S. v. WROBLEWSKI, C. R. 95. 284. 342. 1882, der die von KUNDT beobachtete Abnahme von α als Folge der Gasabsorption deutete. — [2] M. L. FRANKENHEIM, Kohäsionslehre. Breslau 1835. p. 77. POGG. Ann. 37. 409. 1836; 72. 217. 1847. — [3] E. BÈDE, Mém. couronnées de Bruxelles 30. (5) 158; 32. 16. — [4] BULIGINSKY, POGG. Ann. 134. 440. 1868. B. hat zuerst die Änderung der Kapillarkonstante der Konzentration, bezogen auf die Gewichtseinheit der Lösung, proportional gesetzt. — [5] A. VALSON, Ann. chim. phys. (4) 20. 361. 1870. — [6] G. QUINCKE, Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1876. 1. 3—19; POGG. Ann. 160. 337, 560. 1877. — [7] P. VOLKMANN, WIED. Ann. 17. 353. 1882; 28. 135. 1886. — [8] O. ROTHER, ibid. 21. 576. 1884.

Die zahlreichen späteren Beobachter, welche über die Kapillarität von Lösungen gearbeitet haben, drücken die Konzentration in Grammäquivalenten pro Liter Lösung aus und berechnen, wenn m deren so definierter Zahlwert ist, den Quotienten $((\alpha) - (\alpha_w)) / m$ (die „molekulare Erhöhung der Oberflächenspannung"), welcher für verdünnte Lösungen ebenfalls merklich konstant sein muß, wenn b eine Konstante ist. In Wahrheit haben freilich die an verschieden konzentrierten Lösungen desselben Salzes von demselben Beobachter ausgeführten Bestimmungen dieser Größe häufig stark schwankende Werte ergeben, die meist aber keinen bestimmten Gang mit der Konzentration erkennen lassen. Demgemäß sind auch die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Mittelwerte ziemlich unsicher, wie auch die großen Differenzen der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werte zeigen.

Molekulare Erhöhung der Oberflächenspannung durch in Wasser gelöste Alkalisalze.

Beobachter	Methode	Na	K	NH_4	Li
			Chloride		
Quincke	Steighöhe	0,16	0,16	—	0,16
Volkmann	„	0,175	0,163	0,139	
Rother	„	0,155	0,163		
Gradenwitz[1]	„	0,154	0,146	—	0,223
Dorsey[2]	Kapillarwellen . . .	0,156	0,227		
Forch[3]	Abfallende Tropfen .	0,171			
Forch[4]	Druck in Blasen . .	0,175	0,144	0,158	
Whatmough[5]	„ „ „ . .	0,205	0,194	0,150	
Linebarger[6]	„ „ „ . .	0,177	0,174		
			Nitrate		
Quincke	Steighöhe	0,096	ca. 0,076		
Volkmann	„	0,127	0,105		
Gradenwitz	„	0,13	0,10	—	0,166
Forch	Abfallende Tropfen .	0,122			
„	Druck in Blasen . .	0,136	0,120	0,124	
Whatmough	„ „ „ . .	0,158	0,155		
			Karbonate		
Quincke	Steighöhe	0,16	0,16		
Volkmann	„	0,102	0,135		
Forch	Druck in Blasen . .	0,136	0,138		
Dorsey	Kapillarwellen . . .	0,204	0,180		
			Sulfate		
Volkmann	Steighöhe	0,137	0,132		
Rother	„	0,128	0,143		
Forch	Abfallende Tropfen .	0,132			
„	Druck in Blasen . .	0,137	0,123	0,133	
Whatmough	„ „ „ . .	0,162	0,156		

[1] A. Gradenwitz, Dissertation. Breslau 1902. Die mitgeteilten Zahlen beziehen sich auf $^1/_2$-normale Lösungen (d. h. solche, für die $m = \frac{1}{2}$ ist). — [2] N. E. Dorsey, Phil. Mag. (5) **44**. 134, 367. 1897. Andere Bestimmungen nach der Wellenmethode, die aber zum Teil sogar im Vorzeichen abweichen, haben W. Ochsé (Exners Rep. **26**. 641. 1890) an Chloriden und A. Brümmer (Dissert. Rostock 1902) an Sulfaten ausgeführt. — [3] C. Forch, Wied. Ann. **68**. 801. 1899. — [4] C. Forch, Ann. d. Phys. **17**. 744. 1906. — [5] W. H. Whatmough, Ztschr. f. phys. Chem. **39**. 129. 1901. — [6] C. E. Linebarger, Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 411. 1899.

Von weiteren Resultaten FORCHS für $((\alpha)-(\alpha_w))/m$ seien noch angeführt:

$\frac{1}{2}MgSO_4$	0,108	$\frac{1}{2}FeSO_4$	0,089	$\frac{1}{2}PbN_2O_6$	0,103
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	0,099	$\frac{1}{2}CuSO_4$	0,097	$\frac{1}{3}Na_3PO_4$	0,106

Insgesamt zeigen alle vorstehend wiedergegebenen Zahlen, daß für verschiedene Salze die molekulare Oberflächenspannungserhöhung nur der Größenordnung nach übereinstimmt.

Daß bei hohen Konzentrationen die Proportionalität der Änderung von α mit m nicht mehr besteht, zeigen u. a. die Untersuchungen von LINEBARGER (s. oben) an Chloridlösungen und PANN[1] an Lösungen von Sulfaten, Nitraten und Karbonaten. Andererseits hat GRADENWITZ (an Lösungen von NaCl, KCl, LiCl, $NaNO_3$, KNO_3, $LiNO_3$) gefunden, daß bei sehr verdünnten Lösungen eine starke Zunahme des Quotienten $q=((\alpha)-(\alpha_w))/m$ mit abnehmender Konzentration stattfinde; es ergaben sich für letzteren z. B. die Werte:

bei NaCl	für	$m = 0,59$	0,12	0,02	
		$q = 0,159$	0,18	0,202	
„ $NaNO_3$	„	$m = 0,4$	0,18	0,057	0,013
		$q = 0,139$	0,147	0,17	0,238
„ KNO_3	„	$m = 0,4$	0,16	0,08	0,016
		$q = 0,103$	0,108	0,130	0,257

GRADENWITZ schreibt dieses Verhalten der mit wachsender Verdünnung fortschreitenden elektrolytischen Dissoziation zu, findet aber keine einfache Beziehung zum Dissoziationsgrad δ. Eine solche Beziehung hatte dagegen ARCHIBALD[2] aufgestellt, nämlich:

$$\alpha = \alpha_w + k_1(1-\delta)m + k_2\delta m \quad , \tag{77}$$

wo k_1, k_2 Konstanten sind; diese Formel, der zufolge $(\alpha-\alpha_w)/m$ eine lineare Funktion des Dissoziationsgrades wäre, fand derselbe für Lösungen von NaCl, KCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, $CuSO_4$ und Gemische der Sulfatlösungen bestätigt.

JAEGER hat das QUINCKEsche Gesetz durch Einführung des Dissoziationsgrades modifiziert[3]; die Größe, die danach für die Lösungen beliebiger Körper in demselben Lösungsmittel konstant sein soll, scheint dieser Forderung aber nicht viel besser zu genügen, als die Größe b der QUINCKEschen Formel. JAEGER hat seinen Satz übrigens auch für nichtwässerige Lösungen (z. B. von Benzoesäure, Kampfer und Naphthalin in Äther) bestätigt gefunden.[4]

Eine Formel, welche auch für Lösungen hoher Konzentration gelten soll, hat SENTIS aufgestellt und an eigenen Messungen nach der p. 1160 erwähnten Methode geprüft[5]; sie lautet:

$$\alpha\cdot\sqrt[3]{\frac{v}{u}} = \frac{100-n}{100}\alpha_w + n\omega \quad , \tag{78}$$

wo n die Zahl der auf $100-n$ Moleküle Wasser kommenden gelösten Moleküle, u das Volumen von 100 Mol. Wasser, v dasjenige von 100 Mol. Lösung ist; ω soll dann von der Konzentration unabhängig und zwar $=\nu\cdot 0,85\,\frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}$ sein, wenn ν die Zahl der Radikale im gelösten Salz bedeutet.

[1] G. PANN, Dissertation. Königsberg 1906. — [2] E. H. ARCHIBALD, Trans. Nova Scot. Inst. of Science 9. 335. 1897/98. — [3] G. JAEGER, Sitz.-Ber. Wien. Akad. d. Wiss. 100. 2 A. 493. 1891. — [4] G. JAEGER, ibid. 101. 103. 1892. — [5] H. SENTIS, Thèse inaugurale. Grénoble 1897; Journ. de phys. (3) 6. 183. 1897.

Eine (qualitative) Beziehung zwischen der Kapillarkonstante von Salzlösungen und ihrer Kompressibilität haben RÖNTGEN und SCHNEIDER nachgewiesen.[1]

Nach GOLDSTEIN[2] soll die Steighöhe, also die spezifische Kohäsion, bei gleichem Prozentgehalt und gleicher Dissoziation der Lösung eine dem Molekulargewicht der gelösten Körper proportionale Erniedrigung erfahren, was aber nach anderen Beobachtungen, nach denen z. B. NH_4Cl und LiCl die spezifische Kohäsion erhöhen, jedenfalls nicht allgemein zutrifft.

Das bisher Gesagte bezog sich alles auf Lösungen anorganischer Salze. Für Lösungen organischer Substanzen scheinen noch weniger allgemeine Gesetzmäßigkeiten zu bestehen. So wird z. B. die Oberflächenspannung des Wassers durch Auflösung von Weinsäure erhöht, dagegen durch Oxalsäure und Zitronensäure erniedrigt[3], ebenso durch Fettsäuren[4], durch Phenol und Salizin.[5] Zucker beeinflußt die Oberflächenspannung wenig in positivem Sinne.[4] Für Lösungen von Glyzerin und Terpentin in Alkohol fand OETTGEN eine nichtlineare Abnahme der Oberflächenspannung mit wachsender Konzentration.[6]

Man hat auch versucht[7], durch Anwendung der POISSONschen Mischungsformel (75) (p. 1172) auf Lösungen die Oberflächenspannung der wasserfreien Salze oder anderen gelösten Körper zu berechnen; doch ist dies Extrapolationsverfahren natürlich ganz unzuverlässig.

3. Änderung der Kapillarkonstanten mit der Temperatur.

Allgemein nimmt sowohl die Oberflächenspannung α als auch die spezifische Kohäsion a^2 mit steigender Temperatur ab, und diese Abnahme kann bei den meisten Flüssigkeiten in ziemlich weiten Grenzen für beide Größen als linear angesehen werden.[8] In der Tat wird, wenn man $\alpha = \alpha_0(1 - \varepsilon t)$ setzt, in einem Temperaturbereiche, wo der kubische Ausdehnungskoeffizient γ der Flüssigkeit nahe konstant ist, $a^2 = a_0^2(1 - \varepsilon t)(1 + \gamma t)$, oder annähernd $= a_0^2(1 - (\varepsilon - \gamma)t)$, so daß also zwischen dem Temperaturkoeffizienten ε der Oberflächenspannung und demjenigen e der spezifischen Kohäsion die Beziehung besteht:

(79) $$e = \varepsilon - \gamma \quad .$$

Bei Wasser ist allerdings bei niederen Temperaturen γ stark veränderlich, aber so klein neben ε, daß auch hier die Beobachtungen ebensogut durch eine lineare Formel für a^2 als durch eine solche für α wiedergegeben werden können. Die älteren Beobachter haben meist die erstere, die neueren die letztere Darstellung gewählt, manche aber auch noch ein in t quadratisches Glied hinzugefügt. In folgender Tabelle sind die Resultate einer Reihe von Bestimmungen (für mittlere Temperaturen gültig) zusammengestellt.

Hiernach kann der Temperaturkoeffizient ε der Oberflächenspannung des Wassers zwischen 0 und 70° gleich 0,0021 angenommen und annähernd

$$(\alpha_t) = 8{,}00(1 - 0{,}0021\,t)$$

gesetzt werden.

---

[1] W. C. RÖNTGEN u. J. SCHNEIDER, WIED. Ann. **29**. 165. 1886. — [2] M. GOLDSTEIN, Ztschr. f. phys. Chem. **5**. 233. 1890. — [3] C. E. LINEBARGER, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**. 128. 1898. — [4] C. FORCH, WIED. Ann. **68**. 801. 1898. — [5] V. MONTI, Atti R. Acad. Sc. Torino **29**. 518. 1894. — [6] P. OETTGEN, Dissert. Rostock 1899. (Methode: Wellen und Abreißgewichte.) — [7] P. VOLKMANN, WIED. Ann. **17**. 384. 1882. V. vergleicht die so gefundenen Werte mit denen QUINCKES für die geschmolzenen Salze (p. 1171), wobei sich im allgemeinen geringe Übereinstimmung ergibt. — Ferner V. MONTI (Nuov. Cim. (4) **6**. 186. 1897), der die Formel von SUTHERLAND auf Lösungen von Paraffin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff anwendet. — [8] Über die thermodynamische Bedeutung einer linearen Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur siehe p. 1123.

Wasser.

ε	e	Beobachter	Methode
	0,00187	FRANKENHEIM[1]	Steighöhe
	0,00192	SONDHAUSS[2]	Abrißgewicht
	0,00187	BRUNNER[3]	Steighöhe
	0,00198	BULIGINSKY[4]	„
	0,0020	BRAUN[5]	„
0,00183	(0,00165)	VOLKMANN[6]	„
0,00200	0,00181	„ [7]	„
0,002208	0,00195	TIMBERG[8]	Ausmessung flacher Blasen
0,00254	0,00228	„	Tropfengewicht
0,00232	—	JÄGER[9]	Druck in Blasen
0,002254	0,001975	WEINBERG[10]	Adhäsionsring
0,00203	—	SENTIS[11]	Tropfendruck und Steighöhe
0,0021	—	CANTOR[12]	Druck in Blasen
0,00202	—	FORCH[13]	„ „ „

Bei Temperaturen über 100° hat KNIPP[14] die Oberflächenspannung des Wassers nach der Methode der Kohäsionswage bestimmt (wobei der zum Heben einer halbeintauchenden Glimmerplatte erforderliche Zug elektromagnetisch hergestellt und gemessen wurde). Einige seiner Resultate folgen hier:

t	(α)	t	(α)
50°	6,44	250°	2,42
100	5,80	300	1,32
150	4,68	350	0,62(?)
200	3,54	357½	0,18

Man sieht, daß die Abnahme von α bis über 250° nahe linear erfolgt, und daß α bei etwa 360°, der kritischen Temperatur des Wassers, verschwinden würde.

Für eine Auswahl organischer Flüssigkeiten sind die Temperaturkoeffizienten ε und e in der Tabelle auf nächster Seite zusammengestellt. — EÖTVÖS[15] hat empirisch die Regel gefunden, daß, wenn v_M das Molekularvolum bezeichnet,

(80) $$-\frac{d}{dt}(\alpha\, v_M{}^{2/3}) = k$$

eine Größe ist, welche nicht nur von der Temperatur merklich unabhängig ist, sondern auch für eine große Zahl von Flüssigkeiten nahe denselben Wert besitzt, nämlich etwa 2,22, wenn α in Erg/cm², oder 0,227, wenn α in mg-Gew./mm ausgedrückt wird. Die Größe $\alpha_M = \alpha\, v_M{}^{2/3}$, welche als die „molekulare Oberflächenenergie" bezeichnet wird, würde danach $= k(t_k - t)$ sein, wo t_k die kritische Temperatur bezeichnet; denn bei dieser muß ja die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen ihren Dampf verschwinden. RAMSAY und SHIELDS fanden jedoch, daß sich die Formel

(80′) $$\alpha\,(v_M)^{2/3} = k\,(t_k - t - d)\quad,$$

wo d etwa $= 6$ ist, den Beobachtungen besser anschließt.[16]

[1] M. L. FRANKENHEIM, POGG. Ann. **72.** 177. 1847. — [2] K. SONDHAUSS, ibid. Erg. Bd. **8.** 291. 1878. — [3] C. BRUNNER, ibid. **70.** 485. 1846. — [4] BULIGINSKY, ibid. **134.** 446. 1868. — [5] F. BRAUN, Dies Handb., 1. Aufl. **1.** 467. — [6] P. VOLKMANN, WIED. Ann. **17.** 353. 1882. — [7] P. VOLKMANN, ibid. **56.** 483. 1895. — [8] G. TIMBERG, ibid. **30.** 545. 1887. — [9] G. JÄGER, Wien. Sitz.-Ber. **100.** 258. 1891. — [10] B. WEINBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 34. 1892. — [11] H. SENTIS, Journ. de phys. (3) **6.** 183. 1897. — [12] M. CANTOR, WIED. Ann. **47.** 408. 1892. — [13] C. FORCH, Ann. d. Phys. **17.** 750. 1905; **18.** 864. 1905. — [14] CH. T. KNIPP, Phys. Rev. **11.** 129. 1900. — [15] R. v. EÖTVÖS, WIED. Ann. **27.** 452. 1886. E. versuchte auch eine Ableitung seines Gesetzes aus der thermodynamischen Theorie der Kapillarität von VAN DER WAALS, die indessen nicht einwandsfrei ist. Vgl. darüber VII, 4, p. 1221. — [16] W. RAMSAY u. J. SHIELDS, Phil. Trans. Roy. Soc. **189.** 647. 1893.

Organische Flüssigkeiten.

Substanz	(α_0)	ε	a_0^2	e	Intervall	Beobachter
Äthyläther . . .	—	—	5,40	0,0047	—	Frankenheim
" . . .	—	—	5,354	0,00523	0 bis 35°	Brunner
" . . .	1,971	0,00595	5,192	0,00451	2,6 „ 25,7°	Timberg
" . . .	—	—	—	0,00496	−102 „ +160°	de Vries[1]
Äthylalkohol . .	—	—	6,05	0,0024	—	Frankenheim
" . .	2,585	0,00342	6,074	0,00279	5,4 bis 72,2°	Timberg
" . .	—	—	5,98	0,0027	5,5 „ 78°	Schiff[2]
Methylalkohol . .	—	—	6,12	0,00257	7 „ 64°	"
Essigsäure . . .	—	—	5,627	0,00266	0 „ 117°	"
" . . .	$(\alpha)_{20} = 2{,}91$	0,0040	—	—	20 „ 37°	Feustel[3]
Chloroform . . .	—	—	3,962	0,00277	8 „ 60,6°	Schiff
Schwefelkohlenstoff	—	—	5,10	0,0020	—	Frankenheim
Benzol	—	—	7,12	0,00318	6,7 bis 80°	Schiff
"	3,12	0,00432	6,96	0,00350	5,4 „ 70°	Timberg
"	3,227	0,00452	7,18	0,0035	12,5 „ 17,5°	Volkmann
"	—	0,0039	—	—	—	Cantor
"	$(\alpha)_{19} = 3{,}10$	0,0046	—	—	19 bis 57°	Feustel[3]
Toluol	—	—	7,08	0,00301	6 „ 110°	Schiff
"	3,10	0,0036	7,05	0,00267	12,5 „ 17,5°	Volkmann
"	—	—	7,13	0,00266	5 „ 141°	Schiff
Phenol	$(\alpha)_{36,5} = 4{,}21$	0,0027	—	—	36,5 bis 62°	Feustel
Thymol	$(\alpha)_{15} = 3{,}525$	0,0027	—	—	15,6 „ 58°	"
m-Kresol . . .	$(\alpha)_0 = 4{,}21$	0,0027	—	—	14 „ 48°	"
o-Kresol	4,85	0,00255	—	—	11,5 „ 50°	"
p-Kresol	4,21	0,00264	—	—	32,2 „ 53°	"
Nitrobenzol . . .	4,90	0,00286	—	—	20 „ 52,0°	"
" . . .	—	0,0029	—	—	—	Guye u. Perrot[4]
Anilin	—	—	9,684	0,00242	0 bis 183°	Schiff[5]
"	4,70	0,00256	9,10	0,00198	12,5 „ 17,5°	Volkmann
"	4,63	0,0027	—	—	20 „ 50,6°	Feustel
Olivenöl	—	—	7,46	0,0014	0 „ 150°	Brunner
Terpentinöl ($\sigma = 0{,}84$) . .	—	—	6,71	0,0024	—	Frankenheim
Petroleum ($\sigma = 0{,}847$) . .	—	—	6,95	0,0023	—	"

Der Satz von Eötvös, den dieser zunächst aus den Beobachtungen an Äther, Chloroform, Äthylenbromid, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Schwefelsäure ableitete, wurde in der Folge vielfach geprüft und in vielen Fällen bestätigt gefunden.[6] Man sieht ihn daher als allgemeingültig an und schließt in den Fällen, wo sich k kleiner oder größer ergibt, als der normale Wert (2,1 bis 2,2), auf Polymerisation (Assoziation) oder Dissoziation der Flüssigkeitsmoleküle. Ersterer Fall liegt z. B. vor bei Wasser, Alkoholen, Fettsäuren, Phenyl-, Methyl-, Äthyl-, Propylmethan, letzterer bei Phenetol und Anisol. Bei solchen „anomalen" Flüssigkeiten ist der Wert von k überdies von der Temperatur abhängig (was durch Veränderung des Assoziations- bezw. Dissoziationsgrades mit der Temperatur gedeutet wird). Übrigens scheint nach neueren Beobachtungen auch bei normalen Flüssigkeiten k nicht genau konstant zu sein.[7]

---

[1] E. C. de Vries, Arch. Néerland. **28.** 210. 1894. — [2] R. Schiff, Chem. Ber. **15.** 2965. 1882. — [3] R. Feustel, Ann. d. Phys. **16.** 61. 1905. — [4] Ph. A. Guye u. F. L. Perrot, Arch. de Genève **11.** 225. 1901. — [5] R. Schiff, Atti R. Acad. Linc. **14.** 388. 1884. — [6] Vgl. z. B. W. Ramsay u. J. Shields, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 98. 1894. — Die Eötvössche Formel ist auch auf Mischungen (W. Ramsay u. E. Aston, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 89. 1894) und Lösungen (D. Pekár, ibid. **39.** 433. 1902. G. Zemplén, Ann. d. Phys. **20.** 783. 1906) angewendet worden. — [7] Vgl. z. B. P. Dutoit u. L. Friedrich, C. R. **130.** 327. 1900. — A. Guye u. A. Baud, ibid. **132.** 1481. 1553. 1901. J. Bolle und A. Guye, Journ. Chim. Phys. **3.** 38. 1905.

Nachstehende Zusammenstellung der Werte von $(k) = -d/dt\left((\alpha)v_M^{2/3}\right)$ für eine Reihe von Flüssigkeiten läßt das Gesagte erkennen.

Substanz	(k)	Temperatur-intervall	Beobachter
Äthyläther	0,228	6 bis 62°	Eötvös
„	0,226	62 „ 120°	„
„	0,221	120 „ 190°	„
Äthylenbromid . . .	0,227	20 „ 99°	„
„ . . .	0,232	99 „ 213°	„
Chloroform	0,230	20 „ 60°	„
Kohlenstoffoxychlorid .	0,231	3 „ 63°	„
Schwefelkohlenstoff .	0,237	22 „ 78°	„
Kohlensäure	0,228	3 „ 31°	„
Schwefelsäure . . .	0,230	2 „ 60°	„
Benzol	0,214	Zwischen gewöhnl. Temperatur (bezw. Schmelztemperatur) u. Siedetemperatur	Ramsay
Toluol	0,216		„
m-Xylol	0,224		Dutoit u. Friedrich
Hexan	0,215		„ „
Oktan	0,226		„ „
Naphthalin	0,233		„ „
o-Toluidin	0,209		„ „
p-Toluidin	0,175		„ „
Anilin	0,163 bis 0,209		„ „
Essigsäure	0,1055		Eötvös
Äthylalkohol . . .	0,104	21 bis 78°	„
„ . . .	0,136	78 „ 108°	„
„ . . .	0,159	108 „ 138°	„
„ . . .	0,183	138 „ 168°	„
„ . . .	0,202	168 „ 199°	„
„ . . .	0,226	199 „ 236°	„
Wasser	0,080	8 „ 40°	„
„	0,090	40 „ 100°	„
„	0,114	100 „ 150°	„
„	0,114	150 „ 210°	„

Essigsäure, Alkohol und Wasser haben also danach bei gewöhnlicher Temperatur durchschnittlich mehr als die doppelte Molekulargröße wie im Dampfzustand; bei Alkohol nähert sich die Molekulargröße bei steigender Temperatur der normalen, bei Wasser dagegen der doppelten.[1]

Von besonderem Interesse sind die Beobachtungen der Änderung der Oberflächenspannung verflüssigter Gase oder solcher Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur sicher bekannt ist, weil hier eine Prüfung möglich ist, ob die Konstante t_k der Formel von Eötvös wirklich mit der kritischen Temperatur übereinstimmt. So ergab sich z. B. aus Beobachtungen von Baly und Donnan[2]

für Sauerstoff . . . $\alpha(v_M)^{2/3} = 0{,}1952\,(153{,}8 - T)$
„ Stickstoff . . . $0{,}206\;(124{,}3 - T)$
„ Argon . . . . $0{,}206\;(145{,}4 - T)$
„ Kohlenoxyd . . $0{,}2033\,(132{,}5 - T)$,

wo T die absolute Temperatur bedeutet. Bei Sauerstoff und Stickstoff sind die Konstanten in der Klammer in der Tat in guter Annäherung die absoluten kritischen Temperaturen. Der Faktor ist dagegen kleiner als der Normalwert von (k). Dementsprechend findet auch Grunmach[3] aus der Formel von Eötvös

[1] Einwände gegen die von Ramsay u. Shields gegebene Berechnung des Assoziationsgrades macht Van der Waals (Ztschr. f. phys. Chem. **13**. 714. 1894). — [2] E. C. Baly u. F. G. Donnan, Journ. Chem. Soc. **81/82**. 907. 1902. — [3] L. Grunmach, Berl. Sitz.-Ber. 1904. p. 1198; 1906. p. 685.

für flüssigen Sauerstoff und Stickstoff ein zu großes Molekulargewicht (41,5 bezw. 37,3), ebenso für Chlor, während sich für NH_3, N_2O, SO_2 im flüssigen Zustand normales Molekulargewicht ergibt. Für Kohlensäure und Stickstoffoxydul fand VERSCHAFFELT[1] folgende Änderung von (α) mit der Temperatur:

CO_2		N_2O	
t	(α)	t	(α)
− 24,3°	9,21	− 24°	9,92
+ 8,9	2,90	+ 14,4	2,50
15,2	1,82	19,8	1,74
20,9	1,00		

In diesen Temperaturintervallen ist der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenergie noch nahe konstant; bei größerer Annäherung an die kritische Temperatur fand aber VERSCHAFFELT bei CO_2 und N_2O, sowie auch DE VRIES[2] bei Äther ein Gesetz von der von VAN DER WAALS theoretisch abgeleiteten Form[3]

(81) $$\alpha = A\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^m$$

besser zutreffend, wobei sich für den Exponenten m allerdings Werte (1,2 bis 1,3) ergaben, die kleiner sind als der theoretische $^3/_2$.

Jedenfalls geht aus den angeführten Untersuchungen hervor, daß in der Nähe des kritischen Zustandes die Oberflächenspannung als Funktion von t nicht mehr durch eine gerade Linie darstellbar ist, sondern durch eine Kurve, welche die t-Achse im kritischen Punkt berührt, und daß man demgemäß aus dem Temperaturkoeffizienten, den man bei von der kritischen weit entfernten Temperaturen bestimmt hat, die kritische Temperatur nicht genau ableiten kann. —

Bei Quecksilber sind infolge der Veränderlichkeit der Oberflächenspannung an der Luft auch die Angaben über deren Temperaturkoeffizienten sehr schwankend; so gibt z. B. FRANKENHEIM[4] an: $e = 0{,}00145$ (zwischen 13° und 96°), JAEGER[5] $\varepsilon = 0{,}00013$, CANTOR[6] $\varepsilon = 0{,}00059$ (zwischen 20° und 85°); aus Beobachtungen von SIEDENTOPF[7] in Luft zwischen 16° und 70° folgt 0,00052, aus solchen in Kohlensäure zwischen 136° und 157° 0,0004.

Für andere Metalle in Kontakt mit Kohlensäure findet SIEDENTOPF (l. c. p. 39) folgende Werte von ε und e, sowie des Koeffizienten k der EÖTVÖSschen Formel, bezogen auf den Schmelzpunkt als Ausgangstemperatur:

		ε	e	k
Cadmium . . .	zwischen 365 u. 431° C	0,000419	0,000255	1,50
Zinn	„ 277 u. 513	0,000272	0,000164	0,81
Blei	„ 389 u. 498	0,000287	0,000166	0,77
Wismut. . . .	„ 346 u. 511	0,000233	0,000117	0,50

Nach den kleinen Werten von k müßten also diese Metalle im flüssigen Zustand ziemlich stark molekular assoziiert sein, falls die EÖTVÖSsche Regel auch für sie Gültigkeit besitzt.

Es sei hier schließlich noch erwähnt, daß M. CANTOR (l. c. p. 241) aus der Bedeutung, welche $\alpha (= \frac{1}{2} H)$ in der LAPLACEschen Theorie besitzt [siehe VII, 1, Gleichung (107)], die Beziehung abgeleitet hat, daß ε gleich dem $^7/_3$-fachen kubischen Ausdehnungskoeffizienten γ sein soll, was er für Chloroform, Benzol,

[1] J. VERSCHAFFELT, Versl. Akad. van Wetensk. Amsterdam 1895/96. p. 74; 1896/97. p. 94. — [2] E. C. DE VRIES, Dissert. Leiden 1893; Arch. Néerland. 28. 210. 1894. — [3] J. D. VAN DER WAALS, Ztschr. f. phys. Chem. 13. 657, 716. 1894. Vgl. auch VII, 4. — [4] M. L. FRANKENHEIM, POGG. Ann. 72. 177. 1847. — [5] G. JAEGER, Wien. Ber. 110. 754. 1902. — [6] M. CANTOR, WIED. Ann. 47. 423. 1892. — [7] H. SIEDENTOPF, Dissert. (Göttingen 1897) p. 31.

Schwefelkohlenstoff und Quecksilber annähernd bestätigt findet. Indessen ist die CANTORsche Ableitung (auch abgesehen von der wenig wahrscheinlichen Annahme, daß das Wirkungsgesetz der Kohäsionskräfte von der Temperatur unabhängig sei) fehlerhaft, und das Verhältnis ε/γ weicht auch in Wirklichkeit oft beträchtlich von $^7/_3$ ab; für die oben angeführten Metalle variiert es zwischen 1,9 und 2,46, für die in der Tabelle p. 1179 aufgezählten, von FEUSTEL untersuchten Flüssigkeiten zwischen 2,8 und 3,5.[1]

4. Grenzflächenspannungen.

Die Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze zweier verschiedener Flüssigkeiten (1) und (2) kann nach denselben Methoden bestimmt werden, wie diejenige an der freien Oberfläche. Die ersten derartigen Bestimmungen hat QUINCKE[2] ausgeführt durch Ausmessung liegender flacher Tropfen der einen Flüssigkeit in der anderen. Die Größe a_{12}, die sich hieraus zunächst berechnen läßt (vgl. IV, 6), steht zu α_{12} in der Beziehung

$$\alpha_{12} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} g a_{12}^2 \quad .$$

Auch Beobachtungen über die Steighöhe (oder Depression) in Kapillaren, die in die Grenzfläche zweier übereinander geschichteter Flüssigkeiten eintauchen, so daß die untere Öffnung in (1), die obere in (2) liegt, hat QUINCKE angestellt.[3] Doch konnten dieselben größtenteils nur zur Berechnung des Randwinkels der Grenzfläche in der Röhre verwendet werden, außer in einzelnen Fällen, wo dieser unzweifelhaft 0 oder 180° war.

Die Steighöhe in einer Kapillare, in der die obere Flüssigkeit (2) einen freien Meniskus besitzt, könnte, wenn beide Randwinkel (ϑ_2 und ϑ_{12}) beobachtet würden, ebenfalls zur Berechnung von α_{12} dienen gemäß der Gleichung[4]:

$$2\pi R(\alpha_2 \cos\vartheta_2 + \alpha_{12}\cos\vartheta_{12}) = G_1 + G_2 \quad ,$$

wo $G_1 + G_2$ das ganze gehobene Flüssigkeitsgewicht ist, also in einer engen Röhre nahe $= R^2\pi(\sigma_1 h_1 + \sigma_2 h_2)g$, wenn h_1, h_2 die Höhen der aus (1) und (2) bestehenden Flüssigkeitssäulen sind. Dieses Gesamtgewicht muß übrigens nach der Theorie, falls alle Randwinkel von 0 und 180° verschieden sind, dasselbe sein, als ob die obere Flüssigkeit (2) gar nicht vorhanden wäre, oder, anders ausgedrückt, es sollte diese letztere die Steighöhe von (1) nur durch ihr Gewicht verändern[5]; denn aus der Bestimmungsgleichung des Randwinkels [(17), p. 1128] folgt

$$\alpha_2 \cos\vartheta_2 + \alpha_{12}\cos\vartheta_{12} = \alpha_1 \cos\vartheta_1 \quad .$$

Wenn jedoch einer der Randwinkel 0 oder 180° ist, so verliert für ihn die Gleichung (17) ihre Bedeutung, und es braucht die vorstehende Beziehung nicht mehr erfüllt zu sein. Dies ist wohl der Grund, weshalb der obige Satz in der Erfahrung keine Bestätigung gefunden hat.[6] Von Wichtigkeit ist besonders der Fall, daß ϑ_{12} und ϑ_2 beide gleich null sind, was eintritt, wenn auf die Oberfläche einer die Wand benetzenden Flüssigkeit (2) eine dünne Schicht einer sich auf ihr ausbreitenden Flüssigkeit (1) gebracht wird (z. B. Öl auf Wasser). Dann entspricht die Steighöhe dem Werte $\alpha_2 + \alpha_{12}$, und dieser ist in dem Falle, wo sich (2) auf (1) ausbreitet, kleiner als α_1; die Steighöhe wird dann also durch eine beliebig geringe Menge einer auf die Oberfläche gebrachten, sich aus-

---

[1] R. FEUSTEL, l. c. p. 85. — [2] G. QUINCKE, Göttinger Nachr. 1869. p. 3; POGG. Ann. **139.** 27. 1870. — [3] G. QUINCKE, POGG. Ann. **139.** 39ff. 1870. Die Kapillaren wurden vor dem Eintauchen mit der Flüssigkeit (1) gefüllt, oben zugeschmolzen, und erst nach dem Eintauchen an einer in der oberen Flüssigkeit (2) liegenden Stelle durchgeschnitten. — [4] G. QUINCKE, l. c. p. 45. — [5] S. D. POISSON, Théorie nouvelle etc. p. 142. — [6] Vgl. dazu G. VAN DER MENSBRUGGHE, Bull. de Bruxelles **40.** 447, 669. 1876.

breitenden Flüssigkeit stets verringert. Dies ist einer der Gründe, weshalb die Kapillarkonstante von Wasser oder wässerigen Lösungen aus Steighöhenbeobachtungen ohne Anwendung besonderer Sorgfalt bei der Reinigung der Röhren leicht zu klein gefunden wird.[1]

Nachstehende Tabelle gibt die für (α_{12}) für die Kombinationen verschiedener Flüssigkeiten gefundenen Resultate, gültig für Zimmertemperatur (20°). Die aus QUINCKEs Tropfenmessungen abgeleiteten Werte sind nicht die von ihm selbst angegebenen (die unter Voraussetzung eines unendlich großen Tropfenradius berechnet waren), sondern mittels der HEYDWEILLERschen Tabelle (siehe p. 1143) neu berechnet.

Zur Berechnung der nach der Wellenmethode ausgeführten Beobachtungen findet hier die Formel (70′) Anwendung.

Flüssigkeiten	(α_{12})	Beobachter	Methode
Quecksilber–Wasser	37,95	QUINCKE[2]	Flache Tropfen
„ „	36,75	WATSON[3]	Wellen
„ „	37,72	LENKEWITZ[4]	Flache Tropfen
Quecksilber–Alkohol ($\sigma = 0{,}7906$)	35,15	QUINCKE[2]	„ „
„ „ ($\sigma = 0{,}795$)	37,09	LENKEWITZ[4]	„ „
„ „ absolut	37,33	GRUNMACH[5]	Wellen
Quecksilber–verd. Alkohol ($\sigma = 0{,}825$)	36,10	WATSON[3]	„
„ „ ($\sigma = 0{,}927$)	36,80	LENKEWITZ[4]	Flache Tropfen
„ „ ($\sigma = 0{,}969$)	37,01	„	„ „
Quecksilber–Olivenöl ($\sigma = 0{,}9136$)	31,0	QUINCKE[2]	„ „
Quecksilber–Terpentinöl ($\sigma = 0{,}8867$)	23,4	„	„ „
Quecksilber–Petroleum ($\sigma = 0{,}7977$)	26,0	„	„ „
Wasser–Chloroform	2,68	„	„ „
Wasser–Schwefelkohlenstoff	3,97	„	„ „
	4,274	„	Steighöhe
Wasser–Olivenöl	1,81	„	Flache Tropfen
Wasser–Terpentinöl	1,255	„	„ „
	1,263	„	Steighöhe
Wasser–Petroleum	3,81	„	Flache Tropfen
Wasser–Äthyläther	1,24	„ [6]	„ „
„ „	1,22	A. POCKELS[7]	Schwimmender Tropfen
Wasser–Petroleum	4,92	„	Abreißgewicht
Wasser–gereinigtes Olivenöl	2,76	„	„
	3,17	„	Schwimmender Tropfen
Wasser–Benzol	3,43	„	Abreißgewicht
	3,45	„	Schwimmender Tropfen
„ „	3,29	v. LERCH[8]	Steighöhe
Olivenöl–Alkohol ($\sigma = 0{,}9136$) ($\sigma = 0{,}7906$)	0,206	QUINCKE[2]	Flache Tropfen
Olivenöl–verd. Alkohol von nahe gleichem spez. Gew. ($\sigma = 0{,}9231$)	0,693	„	Depression an vertikaler Wand

Bei den Bestimmungen von Frl. A. POCKELS mittels „schwimmender Tropfen" wurde die Erscheinung benutzt, daß sich infolge der Veränderlichkeit der Oberflächenspannung verunreinigter Wasseroberflächen bei Verkleinerung derselben (s. Nr. 7, p. 1189) eine andere Flüssigkeit auf einer solchen nur bis zu einer gewissen Grenze ausbreitet, und daß dann für den sehr flach scheibenförmigen schwimmenden Tropfen die Oberflächenspannung + Grenzflächenspannung gleich der Oberflächenspannung der ihn umgebenden Wasseroberfläche sein muß, welche ihrerseits mittels Kohäsionswage gemessen wurde. Es zeigte sich übrigens, daß die Grenzflächenspannung von Wasser gegen die untersuchten anderen Flüssig-

[1] G. QUINCKE, POGG. Ann. **139.** 89. 1870. — [2] G. QUINCKE, ibid. **139.** 1. 1870. — [3] F. R. WATSON, Phys. Review **12.** 257. 1901. — [4] M. LENKEWITZ, Untersuchungen über Kapillarität. Dissert. Münster 1904. — [5] L. GRUNMACH, Ann. d. Phys. **3.** 671. 1900. — [6] G. QUINCKE, ibid. **9.** 1. 1902. — [7] A. POCKELS, WIED. Ann. **67.** 668. 1899. — [8] F. v. LERCH, Ann. d. Phys. **9.** 434. 1902.

null sein, und die beobachteten größeren Werte rühren nach QUINCKE von einer unmerklich dünnen Schicht fremder Substanz her, welche die Oberfläche des Metalls oder Glases überzogen hat.[1]

Auch den Randwinkel in Kapillaren hat QUINCKE[2] direkt gemessen und zwar bei Wasser durch Beobachtung der Richtung der am Rande des Meniskus total reflektierten Strahlen bei parallel zur Röhrenachse von unten her einfallendem Lichte; es ergaben sich so bei nicht ganz frisch ausgezogenen Röhren aus Jenenser Glas Randwinkel von 3 bis 9°. In denselben Röhren betrug der durch Reflexion am Rande der Kuppe direkt gemessene Randwinkel von sorgfältig gereinigtem Quecksilber im Mittel 127° 20′.

Man kann zur Messung des Randwinkels auch so verfahren, daß man eine planparallele Platte aus der Substanz, gegen welche der Randwinkel bestimmt werden soll, in die (ursprünglich ebene) Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit eintaucht und so weit neigt, bis an ihrer einen Seite (der oberen im Falle $\vartheta < 90^0$, der unteren im Falle $\vartheta > 90^0$) die Flüssigkeitsoberfläche bis an die Berührungslinie mit der Platte heran wieder eben ist; die Neigung der Platte gegen die Horizontale gibt dann direkt den Randwinkel.

Der Randwinkel von Wasser (und wässerigen Lösungen) gegen Glas, der ja für viele Kapillaritätsuntersuchungen nach der Steighöhenmethode von besonderer Wichtigkeit ist, ist nach den oben erwähnten Beobachtungen nur dann sicher null, wenn das Glas entweder auf nassem Wege oder durch Glühen sehr gut gereinigt, oder seine Oberfläche durch Ausziehen oder Ausblasen frisch hergestellt ist. Daß er dann wirklich null ist, ist (abgesehen von der indirekten Bestätigung, z. B. durch die Steighöhenmessungen von VOLKMANN) von SENTIS[3] direkt nachgewiesen worden durch mikroskopische Beobachtung der Lichtbrechung in einer über einem etwas schräg geneigten Objektglas stehenden Wasserschicht (das Verschwinden dieser Brechung am Rande der Wasserschicht zeigte, daß $\vartheta = 0$ war).

An Glasplättchen (Deckgläschen), die frisch ausgeglüht waren, hat A. POCKELS[4] Beobachtungen über den Randwinkel der Grenzfläche von Wasser gegen Schwefelkohlenstoff, Benzol, Benzin, Petroleum, Äther, Terpentinöl und Olivenöl angestellt und (in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen QUINCKES[5]) gefunden, daß derselbe stets auf Seite des Wassers spitz und für Wasser neben Benzol, Benzin, Petroleum null war (was an der Totalreflexion an der benetzenden Wasserschicht erkannt wurde); für Alkohol in Berührung mit Olivenöl ergab sich der Randwinkel ebenfalls gleich null.

Der Randwinkel gesättigter Salzlösungen gegen verschiedene Flächen des kristallisierten Salzes ist zuerst von BERENT[6] an Chlornatrium und Chlorkalium, dann von ROTA[7] an Kalialaun, endlich von A. POCKELS[8] an Chlornatrium und Kalialaun nach einer der QUINCKEschen sehr ähnlichen Reflexionsmethode untersucht worden. Der Erstgenannte fand für angeschliffene und polierte Flächen (des Oktaeders, Würfels und Rhombendodekaeders) den Randwinkel um so kleiner, je häufiger die betreffende Fläche an den Kristallen auftritt, und zwar galt diese Regel auch dann, wenn durch Zusatz von Harnstoff und anderen fremden Stoffen zur NaCl-Lösung die relative Flächenentwickelung der NaCl-Kristalle verändert worden war. Zu einem ähnlichen Resultat gelangte

[1] G. QUINCKE, l. c. p. 177. Auf dieser Empfindlichkeit des Randwinkels beruhen nach QUINCKE (POGG. Ann. **108**. 339. 1859; WIED. Ann. **2**. 187. 1877) die MOSERschen Hauchbilder, indem sich auf stärker verunreinigten Stellen einer Fläche Tröpfchen mit größerem Randwinkel absetzen, die ein mattes Aussehen des Beschlages bedingen. Ebenso sind nach ihm die Daguerrotypen durch den Niederschlag von Quecksilbertröpfchen von verschiedenem Randwinkel und verschiedener Krümmung zu erklären. — [2] G. QUINCKE, WIED. Ann. **52**. 1. 1894. — [3] H. SENTIS, Journ. de phys. (3) **6**. 183. 1897. — [4] A. POCKELS, Naturw. Rundschau **13**. 190. 1898. — [5] G. QUINCKE, WIED. Ann. **2**. 169. 1877. — [6] ST. BERENT, Ztschr. f. Kryst. **26**. 529. 1896. — [7] A. ROTA, Rend. Acad. dei Linc. (5) **7**. [2] 125. 1898. — [8] A. POCKELS, Naturw. Rundschau **14**. 383. 1899.

ROTA für angeschliffene Flächen von Alaunkristallen: der Randwinkel ergab sich nämlich für Lösungen, die oktaedrische Kristalle ausgeschieden hatten, auf Oktaederflächen, oder für solche, die würfelförmige Kristalle lieferten, auf Würfelflächen im Mittel = 10° 20′, bei Vertauschung der Lösungen dagegen = 15° 13′ bezw. 15° 36′, endlich auf Rhombendodekaederflächen mit beiden Lösungen = 13° 24′. Diese Messungen wurden an Tropfen angestellt, die auf vorher getrocknete Flächen gebracht wurden, beziehen sich also auf den Randwinkel der auf der Fläche im Vordringen begriffenen Lösung, welcher allgemein größer zu sein pflegt, als bei der sich von der Fläche zurückziehenden Flüssigkeit. Für letztere, d. h. an zuvor benetzter Fläche, ist der Randwinkel im Falle der Salze null. Schon aus diesem Grunde kann aus den angeführten Beobachtungen kein sicherer Schluß bezüglich der Adhäsionskonstante der Lösung gegen die verschiedenen Kristallflächen gezogen werden.[1] Aber auch die von BERENT und ROTA gefundenen Werte der Randwinkel an sich ausbreitenden Tropfen sind zu groß, wie die Versuche von A. POCKELS (l. c.) gezeigt haben. Dieselbe operierte, um jede Verunreinigung der Flächen beim Schleifen oder Abtrocknen zu vermeiden, bei Chlornatrium mit frischen Spaltflächen, bei Alaun mit Bruchflächen oder mit frisch in reiner Lösung gebildeten und nur durch Wärme getrockneten Oktaederflächen. Die auf solche Flächen gebrachten Tropfen der Lösung breiteten sich in der Mehrzahl der Fälle bis zum Verschwinden des Randwinkels aus, und nur selten betrug dieser mehr als 5°. Die größeren von BERENT und ROTA gefundenen Werte waren daher wahrscheinlich durch fremde Oberflächenschichten bedingt, und ihre Unterschiede auf verschiedenen Kristallflächen durch verschiedene Oberflächenbeschaffenheit oder verschieden starke Neigung zur Verunreinigung. Für die Theorie der Kristallausbildung (s. den folgenden Abschnitt) sind also diese Beobachtungen nicht verwertbar.

6. Oberflächenspannung fester Körper.

Wenn der Oberfläche fester Körper ebenfalls eine Flächenenergie β zukommt, so muß in derselben, falls β positiv ist, auch eine der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten analoge Spannung oder Kontraktionstendenz (bezw. bei negativem β eine Ausdehnungstendenz) wirksam sein. Bei den meisten festen Körpern kann dieselbe jedoch wegen deren Starrheit nicht in Erscheinung treten. Am ehesten wäre noch zu erwarten, daß sich die Wirkung der Oberflächenspannung in der Abrundung der Kanten, die beim Durchschneiden eines Körpers entstehen, bemerklich machen könnte, doch haben darauf gerichtete Versuche bei starren Körpern keine sicheren Ergebnisse geliefert. Dagegen zeigt sich eine solche, die Kanten abrundende Wirkung der Oberflächenspannung deutlich bei den besonders von LEHMANN eingehend untersuchten organischen Substanzen, welche plastischweiche bis zähflüssige Kristalle bilden[2], wie z. B. die ölsauren Salze von Kalium, Natrium, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Cholesterin, sowie besonders p-Azoxybenzoesäureäthylester und p-Azoxyzimtsäureäthylester.

Direkt meßbar nachgewiesen ist die Oberflächenspannung fester Körper bisher nur an dem stark dehnbaren Kautschuk durch einen Versuch von RÖNTGEN[3],

[1] Übrigens würde man immer nur auf die Differenz der Konstanten β_2 und β_1 (spezifischen Oberflächenenergien) einer und derselbsn Kristallfläche in Berührung mit der Lösung und mit Luft schließen können, wie Gleichung (17) zeigt. Eine Bestätigung der CURIEschen Theorie (s. Nr. 6), wie BERENT meint, würden seine Resultate also auch dann nicht enthalten, wenn sie an sich einwandfrei wären. — [2] Näheres über die merkwürdigen Erscheinungen, welche diese „fließenden“, sowie die unten zu erwähnenden „flüssigen“ Kristalle darbieten, findet man in dem ausführlichen, durch 39 Lichtdrucktafeln illustrierten Werke „Flüssige Kristalle“ von O. LEHMANN (Leipzig 1904), sowie in einer großen Reihe von Einzelabhandlungen desselben Autors, deren Nachweise sich in dessen Publikation im 19. Band der Verhandlungen des Nat. Vereins Karlsruhe 1896, p. 14, zusammengestellt finden. — [3] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. 3. 324. 1878.

wobei der Druck gemessen wurde, der zu der gleichen halbkugelförmigen Ausbauchung einer sehr dünnen, über das Ende einer Glasröhre gespannten Kautschukmembran erforderlich war, wenn dieselbe erstens beiderseits an Luft, zweitens auf einer Seite an Luft, auf der anderen an Wasser, drittens beiderseits an Wasser grenzte (wobei natürlich eine hydrostatische Druckdifferenz vermieden bezw. in Rechnung gezogen werden mußte). Der Druckunterschied beim Übergang vom ersten zum zweiten bezw. dritten Falle ist $\frac{2}{R}(\beta_w - \beta_l)$ bezw. $\frac{2}{R}\,2\,(\beta_w - \beta_l)$, wenn R der Radius der Röhre, β_w bezw. β_l die Oberflächenspannung des Kautschuks in Berührung mit Wasser bezw. Luft ist. In dieser Weise fand RÖNTGEN die Differenz $\beta_w - \beta_l = 8\,\frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}$, also ungefähr so groß, wie die Oberflächenspannung von Wasser gegen Luft; dieselbe wurde übrigens erst 30 bis 60 Sekunden nach Eintritt der Berührung mit dem Wasser konstant.

Analog wie der Druck des gesättigten Dampfes über Flüssigkeitstropfen infolge der Oberflächenspannung um so größer ist, je stärker konvex gekrümmt, also je kleiner dieselben sind (vgl. p. 1127), so muß auch die Löslichkeit fester Körper in feiner Verteilung größer sein, als in großen Stücken, wenn der Grenzfläche gegen die Lösung eine positive spezifische Oberflächenenergie zukommt. Diese theoretisch zu erwartende Löslichkeitserhöhung durch feine Pulverisierung hat HULETT[1] für Gips, Baryumsulfat und Quecksilberoxyd experimentell nachgewiesen und daraus die Oberflächenenergie β gegen die gesättigte wässerige Lösung nach der von OSTWALD[2] aufgestellten Formel berechnet:

$$-\,3\,v_M\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)\beta = B\,T\log\frac{c_2}{c_1}\quad ,$$

worin c_1, c_2 die Konzentrationen über kugelförmigen Teilchen von der Radien r_1, r_2 sind und v_M das Molekularvolum, B die universelle Gaskonstante bedeutet; dabei ergab sich für Gips $\beta = 136\,\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$, für Baryt $\beta = 520\,\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$, wonach deren Oberflächenspannungen $\left(13{,}8 \text{ bezw. } 53\,\frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}\right)$ gegen Wasser von derselben Größenordnung wären, wie diejenigen von Wasser bezw. Quecksilber gegen Luft. Diese Berechnung ist allerdings sehr unsicher, da die Annahme kugelförmiger Teilchen sicher nicht zutrifft; die berechneten Werte sind daher eher als obere Grenzen anzusehen.

Aus der vorausgesetzten Existenz einer spezifischen Oberflächenenergie fester Körper hat W. GIBBS[3] und später unabhängig von ihm P. CURIE[4] bemerkenswerte Folgerungen in betreff der Ausbildung der Kristalle gezogen, die sich auf die sehr wahrscheinliche Annahme gründen, daß verschiedenwertigen Kristallflächen auch verschieden große spezifische Oberflächenenergien zukommen.[5] Soll nämlich ein Kristall mit seiner Lösung im Gleichgewicht sein, so muß, wenn mit

[1] G. A. HULETT, Ztschr. f phys. Chem. 37. 385. 1901. — [2] W. OSTWALD, ibid. 34. 503. 1900. — [3] J. W. GIBBS, Über das Gleichgewicht heterogener Stoffe (Transact Connecticut Acad. 3. 490. 1878); Thermodynamische Studien (Übers. Leipzig 1892. p. 376). — [4] P. CURIE, Bull. soc. min. 8. 145. 1885. — [5] Aus seinen Beobachtungen an den „flüssigen Kristallen" von p-Azoxyphenetol, p-Azoxyanisol, Äthylmethylazoxyanisol und einigen anderen Substanzen, welche, wenn sie sich in einem Lösungsmittel freischwebend ausscheiden, vollkommen kugelförmige, aber optisch stark anisotrope Tröpfchen bilden, zieht O. LEHMANN allerdings den Schluß, daß bei diesen Substanzen die Oberflächenspannung von der Orientierung der Moleküle gegen die Oberfläche unabhängig sei. Indessen ist die Natur dieser merkwürdigen „Kristalltropfen" wohl noch zu wenig aufgeklärt, um aus ihrem Verhalten einen Einwand gegen die Annahme einer Abhängigkeit der Oberflächenenergie anisotroper Körper von der Orientierung ableiten zu können.

o_h die Größen seiner verschiedenen Begrenzungsflächen, mit β_h deren spezifische Oberflächenenergien bezeichnet werden, die Bedingung erfüllt sein

$$\sum \beta_h o_h = \text{Min.}$$

für alle Veränderungen der Flächengrößen, bei denen das Volumen des Kristalls ungeändert bleibt. Diese Bedingung bestimmt die relative Größenausbildung der verschiedenartigen Kristallflächen, und zwar läßt sich leicht zeigen, daß sie erfüllt ist, wenn sich die Abstände der letzteren von einem im Kristall festen Punkte (seinem Mittelpunkte, wenn er zentrisch symmetrisch ist) verhalten wie ihre spezifischen Oberflächenenergien.[1] Nach dieser Theorie würde die häufig beobachtete Beeinflussung der Form (oder des Habitus, d. h. der relativen Flächenausbildung) der Kristalle durch fremde Beimengungen in der Lösung auf die hierdurch bedingte Änderung der Konstanten β_h zurückzuführen sein. Wieweit dieselbe aber in Wirklichkeit zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen der Kristallausbildung ausreicht, erscheint noch zweifelhaft. Nach der thermodynamischen Theorie von Gibbs (l. c.) steht zu erwarten, daß dies um so eher der Fall sein wird, je kleiner die Kristalle sind, da sie ergibt, daß die Tendenzen zur Herstellung der durch die Bedingung $\sum \beta_h o_h = \text{Min.}$ geforderten Gleichgewichtsform bei ähnlichen Kristallen sich umgekehrt wie die linearen Dimensionen verhalten.

Eine Folgerung aus der Bedingung möglichst kleiner Gesamtoberflächenenergie ist noch die, daß von verschieden großen, aber gleichgestalteten Kristallen, die sich in derselben Lösung befinden, die größeren die kleineren aufzehren müssen, ein Satz, der übrigens nicht nur für Kristalle, sondern z. B. auch für Flüssigkeitstropfen in demselben Dampfraume gilt und durch die Erfahrung Bestätigung findet.

7. Anomales Verhalten der Oberflächenspannung verunreinigter Wasseroberflächen.

Wie schon (p. 1165) erwähnt wurde, wird die Oberflächenspannung des Wassers, sowie auch diejenige des Quecksilbers[2], sehr leicht durch minimale Verunreinigungen der Oberfläche beträchtlich herabgesetzt. Die Spannung einer solchen, wenig verunreinigten Oberfläche ist nun nicht konstant, sondern variiert (innerhalb gewisser Grenzen) bei Veränderung der Größe der Oberfläche, indem sie bei Verkleinerung der letzteren ab-, bei Vergrößerung zunimmt.[3] Oberflächen, welche sich in diesem Zustande befinden, werden nach A. Pockels als anomal bezeichnet. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Oberflächengröße zeigt, daß die Verunreinigungen, welche die Anomalie verursachen, nur in einer sehr dünnen Oberflächenschicht enthalten sind; sie können entweder als eine äußerst dünne Flüssigkeitsschicht, deren Oberflächenspannung noch von ihrer Dicke abhängt (s. unten, Nr. 8), auf der Wasseroberfläche ausgebreitet, oder aber in der kapillaren Oberflächenschicht des Wassers gelöst sein, in welchem letzteren Falle die mit einer Ausdehnung oder Verkleinerung der Oberfläche verbundene Konzentrationsänderung dieser „Lösung“ die Veränderung der Oberflächenspannung bedingen würde.[4] Die Substanzen, welche die Oberfläche von

[1] G. Wulff, Ztschr. f. Krist. **34.** 449. 1901. — [2] Vgl. hierüber W. C. Röntgen, Wied. Ann. **46.** 152. 1892. — [3] J. Aitken, Proc. Roy. Soc. Edinb. **12.** 56. 1883. — O. Reynolds, Brit. Assoc. Rep. **51.** 489. 1881. — Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **47.** 282; **48.** 127. 1890. — A. Pockels, Nature **43.** 437. 1891. — [4] Daß eine sehr kleine Spur eines der Flüssigkeit zugefügten fremden Stoffes in der Grenzschicht eine beträchtliche Flächendichte annehmen und dadurch die Oberflächenspannung beträchtlich vermindern kann, hat W. Gibbs schon 1878 aus der Theorie des thermodynamischen Potentials bewiesen (Trans. Connecticut Acad. **3.** 439; Thermodynamische Studien, p. 321).

Wasser in dem oben bezeichneten Sinne anomal zu machen vermögen, sind Fette, unlösliche Fettsäuren (auch feste, z. B. Stearinsäure), Seifen, Harze, Gerbsäure, Eiweiß und leimartige Substanzen.[1]

Um das Verhalten anomaler Wasseroberflächen bei bestimmter Vergrößerung oder Verkleinerung zu untersuchen, bediente sich A. POCKELS[2] eines langen rechteckigen Troges mit eben abgeschliffenem oberen Rande, auf dem ein Messingstreifen verschiebbar ist, der die Wasseroberfläche in dem bis zum Rande gefüllten Troge in zwei getrennte Teile teilt, deren Größe so beliebig in meßbarer Weise geändert werden kann. Die Oberflächenspannung wurde dabei durch das Abreißgewicht von Drahtringen gemessen. Bringt man auf die durch Abstreifen frisch hergestellte, reine Wasseroberfläche eine sehr kleine Menge von einer der genannten Substanzen (die in einem Tropfen einer leichtflüchtigen Flüssigkeit aufgelöst sein kann), so wird dadurch die Oberflächenspannung zunächst nicht beeinflußt und ändert sich auch noch nicht merklich, wenn man die Oberfläche durch Verschiebung des Messingstreifens verkleinert. Erst wenn eine bestimmte Verkleinerung erreicht ist, fängt die Oberflächenspannung plötzlich an zu sinken und zwar zunächst nahe proportional der weiteren Verkleinerung der Oberfläche; es ist also beim anomalen Zustande der Oberfläche[3]

$$\alpha' = \alpha - k(r - 1) \quad ,$$

wo α die normale Oberflächenspannung, r die relative Menge der verunreinigenden Substanz pro Flächeneinheit, bezogen auf deren Menge beim Beginn des anomalen Zustandes, und k eine Konstante bezeichnet, welche z. B. für Olivenöl den Wert $4{,}7 \frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}$ besitzt. Bei wachsender relativer Verunreinigung r wird das Sinken der Oberflächenspannung allmählich wieder langsamer oder hört plötzlich ganz auf; letzteres tritt bei fettsäurefreiem Öl[4] ein, wenn die Spannung auf 0,82 des normalen Wertes gesunken ist, während bei ungereinigtem Öl von da an noch ein weiteres, aber viel langsameres Sinken stattfindet. Die Mengen, welche erforderlich sind, um 1 qcm der Oberfläche reinen Wassers eben anomal zu machen, sind nach Bestimmungen von A. POCKELS[5] für verschiedene Substanzen folgende:

Olivenöl	0,000118 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$	Ölsäure	0,000096 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$
Rapsöl	0,000135 „	Kolophonium	0,000123 „
Talg	0,000104 „	Mastix	0,000076 „
Stearinsäure	0,000212 „		

Die Dicke der Schicht, bei welcher der anomale Zustand beginnt, berechnet sich danach für Olivenöl zu $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ mm, vorausgesetzt, daß dann überhaupt noch eine kohärente Ölschicht besteht, was aber wegen der dem Öl analogen Wirkung fester Stoffe sehr zweifelhaft erscheint.[6] (Vgl. auch den nächsten Abschnitt.)

Es sei bemerkt, daß ein bequemes Mittel, um eine schwach verunreinigte Oberfläche wieder auf die normale Spannung zu bringen, auch in dem Eintauchen trockener Papierstreifen und Wiederherausziehen derselben besteht, da hierdurch ebenfalls die Oberfläche vergrößert wird.[7]

Der anomale Zustand einer Oberfläche gibt sich außer durch die verminderte Spannung auch durch besondere Strömungserscheinungen in der Oberfläche zu erkennen, die zustande kommen, wenn auf Teilen der Oberfläche die Spannung

[1] A. POCKELS, Ann. d. Phys. **8**. 854. 1902. — [2] A. POCKELS, Nature **43**. 487. 1891. — [3] A. POCKELS, ibid. **48**. 153. 1893. — [4] Solches wird durch Ausschütteln mit Alkohol erhalten; vgl. A. POCKELS, Nature **50**. 223. 1894. — [5] A. POCKELS, ibid. **46**. 419. 1892. [6] Lord RAYLEIGH [Phil. Mag. (5) **48**. 321. 1899] findet diese Dicke = 1,0 $\mu\mu$. — [7] A. POCKELS, ibid. **48**. 153. 1893. — F. NANSEN, Scientific Results of Norweg. North Polar Exped. **10**. 61. 1900.

durch weitere Verunreinigung oder durch Ausdehnung oder Zusammenschiebung verändert wird. Aus letzterem Grunde findet z. B. auf einer anomalen Oberfläche beim Herausziehen eines benetzten festen Körpers eine Strömung nach demselben hin, beim Eintauchen eines solchen eine Strömung von ihm hinweg statt[1], während auf einer Oberfläche von konstanter Spannung dabei gar keine oder (der Strömung im Innern der Flüssigkeit entsprechend) die entgegengesetzte Strömung eintritt. Übrigens finden auch schon auf normalen Wasseroberflächen ausgleichende Strömungen von stärker zu schwächer verunreinigten Stellen statt, jedoch in weit geringerer Stärke; sie zeigen, daß minimale Verunreinigungen, die noch kein meßbares Sinken der Oberflächenspannung verursachen, die letztere doch schon ein wenig beeinflussen müssen. Auf verwandte Bewegungserscheinungen schwimmender Tropfen und fester Körper, die mit der Oberflächenanomalie des Wassers zusammenhängen, werden wir an späterer Stelle (VI, 2) zurückkommen.

Es wurde schon p. 1173 erwähnt, daß die Oberflächenspannung des Wassers beim Stehen an der Luft von selbst mehr oder weniger schnell sinkt. Dies kann nach Vorstehendem davon herrühren, daß Verunreinigungen der oben erwähnten Natur als Staub aus der Luft oder von den Gefäßwänden her auf die Oberfläche gelangen. In der Tat haben Nansen (l. c.) und A. Pockels[2] nachgewiesen, daß bei Ausschluß dieser beiden Quellen der Verunreinigung die Oberflächenspannung reinen Wassers in Berührung mit Luft unverändert bleibt. Dasselbe gilt nach A. Pockels von reinen Salzlösungen oder Zuckerlösungen; dagegen nimmt die Oberflächenspannung von Wasser, welches organische Substanzen der p. 1190 genannten Arten sei es in Suspension, sei es in Lösung enthält, auch dann spontan ab, woraus zu schließen ist, daß jene Substanzen von innen her in wachsender Menge in die Oberflächenschicht des Wassers gelangen. Hierauf beruht anscheinend die Möglichkeit, aus Emulsionen die suspendierten Teilchen durch Schütteln abzuscheiden (Prozeß der Butterbereitung).[3] Lord Rayleigh wies durch Beobachtung der Schwingungen eines Strahles (vgl. IV, 10 und VI, 6) nach, daß auch die Oberflächenspannung von Seifenwasser bei ganz frisch gebildeter Oberfläche nur wenig niedriger ist, als die von reinem Wasser[4], während sie nach kurzer Zeit auf ungefähr den dritten Teil sinkt. Das Anomalwerden der Oberfläche durch Verunreinigung von innen heraus ist nach Rayleigh die Bedingung für die Bildung von haltbarem Schaum, die daher bei ganz reinen Flüssigkeiten nie vorkommt.[4]

8. Einfluß der Schichtdicke auf die Oberflächenspannung.

Nach den Theorien, welche die Erscheinungen der Kapillarität auf Molekularkräfte zurückführen (s. unten, VII), ist zu erwarten, daß für Flüssigkeiten bezw. feste Körper in Schichten von sehr geringer Dicke die Größen α bezw. β aufhören, konstant zu sein. Speziell müßte also die Spannung von Flüssigkeitslamellen, wenn deren Dicke unter eine gewisse Grenze (den Durchmesser $2l$ der „molekularen Wirkungssphäre") sinkt, mit der Lamellendicke veränderlich werden. Plateau hat durch Messung des Druckes in Seifenblasen von verschiedener Dicke vergeblich versucht, diese Grenze zu erreichen, und konnte nur schließen, daß $2l < 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ mm sein müsse.[5] Dagegen fand Lüdtge[6], daß die Krümmung dünnerer Lamellen bei gleichem Druck geringer sei als diejenige dickerer, und daß die Spannung einer vertikalen, durch Wirkung der Schwere im oberen Teile allmählich dünner werdenden Seifenlamelle oben größer sei als unten, wonach

[1] Ausführlich beschrieben sind diese Strömungen von F. Nansen, l. c. — [2] A. Pockels, Ann. d. Phys. **8**. 859. 1902. — [3] A. Pockels, l. c. p. 870. — [4] Lord Rayleigh, Roy. Inst. Lecture. 28. März 1890. p. 10—13. — [5] J. Plateau, l. c. Tome **1**. 204—210. — [6] R. Lüdtge, Pogg. Ann. **139**. 620. 1870.

die Spannung mit abnehmender Dicke wachsen würde; doch ist diese Deutung seiner Versuche, wie MENSBRUGGHE[1] dargelegt hat, keineswegs einwandsfrei.

Verschiedentlich ist die geringste Dicke, welche Seifenwasserlamellen in dem scharf begrenzten „schwarzen Fleck", der vor dem Zerreißen auftritt, zeigen können, und welche von DRUDE[2] aus optischen Beobachtungen zu $17 \cdot 10^{-6}$ mm, von REINOLD und RÜCKER[3] durch optische und elektrische (Widerstands)-Messungen zu 12 bis $22 \cdot 10^{-6}$ mm ermittelt worden ist, als oberer Grenzwert für $2l$ angeführt worden. Da die Dicke der Seifenlamellen zu diesem Minimalwert am Rande des schwarzen Fleckes sprungweise abfällt[4] und in dem unmittelbar angrenzenden Teile (nach den Interferenzfarben zu schließen) zwischen 45 $\mu\mu$ und 96 $\mu\mu$ liegt, so kann man jedoch nicht schließen, daß die Spannung der Lamellen bis zur Dicke von 12 $\mu\mu$ konstant bleibt (und daß letztere also noch größer als $2l$ sei), vielmehr wäre nach REINOLD und RÜCKER[5] anzunehmen, daß für die zwischenliegenden, nicht zur stabilen Ausbildung gelangenden[6] Dicken die Spannung kleiner sein würde und dann mit weiter abnehmender Dicke wieder wächst, derart, daß sie im „schwarzen Fleck" wieder den normalen Wert besitzt. Danach würde also der Radius der Wirkungssphäre bedeutend größer sein, als die Dicke des schwarzen Fleckes, und zwischen 28 und 96 $\mu\mu$ liegen (vgl. dagegen VII, 4, p. 1231).

Indessen sind alle Schlüsse auf die molekulare Wirkungsweite, die sich auf Beobachtungen an Seifenlamellen gründen, deshalb sehr unsicher, weil sich aus wässerigen Seifenlösungen durch Hydrolyse Ölsäure abscheidet, welche auf den Oberflächen solcher Lamellen dünne Schichten von unbekannter Dicke bildet.[7]

Andere Beobachtungen, die man zur Bestimmung bezw. Abschätzung von $2l$ herangezogen hat, beziehen sich auf die geringste Dicke, zu der sich Öl auf Wasser und Quecksilber auszubreiten vermag. Beurteilt wurde diese minimale Schichtdicke nach der auf die Flächeneinheit verteilten Ölmenge, welche noch einen merklichen Einfluß auf die Oberflächenspannung ausübt (s. oben p. 1190), oder welche die Bewegungserscheinungen an der Wasseroberfläche bei Berührung mit Ätherdampf oder bei Dagegenblasen eines Luftstroms beeinflußt.[8] Alle diese Beobachtungen gestatten aber ebenfalls keine sicheren Schlußfolgerungen, da es mindestens sehr zweifelhaft ist, ob man es bei diesen dünnen Schichten noch mit zusammenhängenden Schichten unveränderten Öles zu tun hat (s. Nr. 7, p. 1190, unten). Letzteres Bedenken betrifft auch die Folgerung, daß die molekulare Wirkungsweite von der Größenordnung 50 $\mu\mu$ sei, welche R. H. WEBER[9] aus seinen Beobachtungen gezogen hat, nach welchen die Oberflächenspannung mit Öl bedeckter Wasseroberflächen konstant wird, wenn die Dicke der Ölschicht 115 $\mu\mu$ überschreitet; denn der dabei erhaltene Minimalwert ist zweifellos kleiner als die Summe der Oberflächenspannung des Öles und der Grenzflächenspannung Öl–Wasser, welcher er gleich sein müßte, wenn die Schicht aus kohärentem, unveändertem Öl bestände.

Einen Grenzwert für die Wirkungsweite der Molekularkräfte zwischen festen

---

[1] G. VAN DER MENSBRUGGHE, Mém. de Bruxelles (2) **30**. 322. 1870; (2) **50**. 155. 1880; POGG. Ann. **141**. 608. 1871. — [2] P. DRUDE, WIED. Ann. **43**. 158. 1892. — [3] A. W. REINOLD und A. W. RÜCKER, Proc. Roy. Soc. 1877. p. 334; Phil. Trans. **171**. 1881. II. 447; 1883. II. 645; **184**. 505. 1893; Proc. Roy. Soc. **53**. 394. 1893. — [4] Nach mikroskopischen Beobachtungen von E. S. JOHONNOT [Phil. Mag. (5) **47**. 501. 1899; (6) **11**. 746. 1906] sind übrigens innerhalb des schwarzen Fleckes noch mehrere (bis zu 5) Stufen zu unterscheiden, die alle die gleiche Oberflächenspannung besitzen. — [5] A. W. REINOLD und A. W. RÜCKER, Phil. Trans. **177**. II. 680. 1886; WIED. Ann. **44**. 778. 1891. — [6] REINOLD und RÜCKER fanden (Phil. Mag. **19**. 94. 1885), daß man während der Durchleitung eines elektrischen Stromes einen stetigen Übergang der Dicke zwischen dem schwarzen Fleck und seiner Umgebung erhält, der aber nach Aufhören des Stromes wieder verschwindet. — [7] G. QUINCKE, WIED. Ann. **53**. 619. 1894; Ann. d. Phys. **2**. 414. 1900. — [8] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **41**. 327. 1890. — A. OBERBECK, ibid. **49**. 366. 1893. Ähnliche Beobachtungen über die Ausbreitung auf Quecksilber beschreibt K. T. FISCHER, WIED. Ann. **68**. 414. 1899. — [9] R. H. WEBER, Ann. d. Phys. **4**. 706. 1901.

Körpern und Wasser oder Quecksilber hat QUINCKE[1] aus Beobachtungen über den **Randwinkel** an dünnen, keilförmigen, auf Glas niedergeschlagenen Silberschichten, bezw. den aus ihnen erzeugten Schichten von Jodsilber und Schwefelsilber, in der Weise erschlossen, daß er diejenige Stelle einer solchen Schicht aufsuchte, von welcher an der Randwinkel einen konstanten Wert annimmt, und die Dicke an jener Stelle nach Verwandlung der Schicht in AgJ oder Ag_2S aus der Interferenzfarbe bestimmte; diese Dicke, die sich im Mittel zu etwa $^1/_{10}$ Wellenlänge mittleren Lichtes ergab, ist nach QUINCKE ein Maß für den Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte zwischen Glas und Wasser.[2]

VI. Aus der Oberflächenspannung resultierende Kräfte und Bewegungserscheinungen.

1. Kapillare Kräfte auf starre Körper.

Um die Kräfte und Drehungsmomente zu berechnen, welche ein in die Grenzfläche zweier Flüssigkeiten eintauchender starrer Körper infolge der Kapillarität erfährt, kann man allgemein so verfahren, daß man zunächst die bei den virtuellen Verschiebungen und Drehungen des Körpers stattfindende Änderung der gesamten potentiellen Energie, d. h. der Summe der Schwereenergie und der Oberflächenenergie der Grenzflächen der beiden Flüssigkeiten gegeneinander und gegen den starren Körper ausdrückt, und dann berücksichtigt, daß dieselbe, negativ genommen, gleich der Arbeit sein muß, welche die gesuchten Kräfte bei der betreffenden Verschiebung oder Drehung leisten. In den meisten Fällen wird man aber einfacher zum Ziele gelangen, indem man erwägt, daß jede Komponente der resultierenden Kraft (oder des resultierenden Drehungsmoments) sich zusammensetzt aus der entsprechenden Komponente des auf den starren Körper wirkenden hydrostatischen Druckes und derjenigen der an der Kontaktlinie des starren Körpers mit den beiden Flüssigkeiten angreifenden Grenzflächenspannung α_{12}. Dies soll nun an einigen einfachen Fällen näher ausgeführt werden.

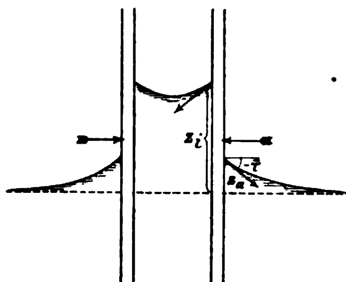
Wir wollen dabei aber der einfacheren Ausdrucksweise halber nur von einer (an Luft grenzenden) Flüssigkeit sprechen, da sich in dem Falle zweier Flüssigkeiten nach dem am Anfang von III Gesagten (s. p. 1130) nichts weiter ändern würde, als daß α_{12} an Stelle von α, und $\sigma_1 - \sigma_2$ an Stelle von σ zu setzen wäre.

Ist nur ein starrer Körper vorhanden, welcher in die seitlich unbegrenzte Flüssigkeit eintaucht oder auf derselben schwimmt, so ist von vornherein klar, daß derselbe horizontale Kraftkomponenten überhaupt nicht erfahren kann; denn bei einer beliebigen Translation in horizontaler Richtung führt der Körper den deformierten Teil der Flüssigkeitsoberfläche unverändert mit sich, so daß die Oberflächenenergie keinerlei Änderung erfährt, und die Schwereenergie ändert sich ebenfalls nicht. Dies gilt auch dann, wenn der Körper an verschiedenen Stellen verschiedene Oberflächenbeschaffenheit besitzt und demgemäß der Randwinkel längs der Kontaktkurve mit der Flüssigkeitsoberfläche variiert.[3]

[1] G. QUINCKE, POGG. Ann. **137**. 402. 1869. — [2] Einwendungen dagegen erhebt G. VINCENT, Ann. de chim. (7) **19**. 431. 1900. Dazu vgl. G. QUINCKE, Ann. d. Phys. **2**. 414. 1900. — [3] Für eine vertikal eintauchende Platte von beiderseits verschiedenen Konstanten β glaubte LAPLACE (Méc. cél. IV, Suppl. au livre X, § 11) zu dem Schlusse zu kommen, daß sie auch bei beiderseits unbegrenztem Flüssigkeitsniveau eine Kraft in horizontaler Richtung erfahren müsse; POISSON dagegen zeigte, daß dies nicht der Fall ist (Nouv. théorie de l'act. cap. p. 172). Tatsächlich wirkt in diesem Falle ein Überschuß des hydrostatischen Druckes vom Betrage $\frac{1}{2}\sigma g(z'^2 - z''^2)$ nach derjenigen Seite hin, auf welcher die Flüssigkeit höher gehoben ist; aber dieser wird genau kompensiert durch die horizontalen Komponenten der Oberflächenspannung, deren Differenz $= \alpha(\sin\vartheta' - \sin\vartheta'') = \alpha(\cos\bar{\tau}' - \cos\bar{\tau}'')$ oder zufolge der Gleichung (21), p. 1131, $= \frac{1}{2}\sigma g(z''^2 - z'^2)$ ist. Die gesamte an jeder Seite angreifende Horizontalkraft pro Einheit der Plattenbreite ist stets (auch bei geneigter Platte) $= \alpha$.

Die vertikale Komponente unterscheidet sich von dem normalen hydrostatischen Auftrieb, welchen der bis zur Niveauebene eingetauchte Körper erfahren würde, um die vertikale Druckkomponente auf denjenigen Teil seiner Oberfläche, welcher infolge der Abweichung der Flüssigkeitsoberfläche von der Niveauebene noch mehr von der Flüssigkeit bedeckt wird, als es bei durchweg horizontaler Oberfläche der Fall wäre, und um die Vertikalkomponente des kapillaren Zuges auf die Randkurve; beide Teile zusammen sind stets gleich dem Gewicht der ganzen über die Niveauebene gehobenen oder gleich dem negativen Gewichte der unter dieselbe herabgedrückten Flüssigkeitsmasse[1]; im Falle einer Depression der Flüssigkeit in der Umgebung des Körpers resultiert also aus der Kapillarität ein Auftrieb, im Falle einer Hebung ein Abtrieb. Der Auftrieb im Falle der Depression erklärt das Schwimmen nicht benetzter, spezifisch schwererer Körper, z. B. einer eingefetteten Nähnadel auf Wasser, ferner das Nichteinsinken der auf der Wasseroberfläche laufenden Wasserspinnen und ähnliche Erscheinungen. Ist der ganze Teil des Körpers zwischen der Niveauebene und der Randkurve der Flüssigkeitsoberfläche zylindrisch, so fällt das Zusatzglied des hydrostatischen Druckes fort, und die vertikale Resultierende aus dem Kapillarzug an der Randkurve liefert die ganze wirkende Kraft. Spezielle hierher gehörende Beispiele wurden schon bei den Bestimmungsmethoden der Kapillarkonstanten besprochen (s. IV, Nr. 2 und 3, p. 1156). Eine praktisch wichtige Anwendung findet dieser Fall bei der Korrektion genauer Aräometermessungen.[2]

Als Beispiel für die Berechnung einer horizontalen Kraft betrachten wir eine vertikale, planparallele Platte von beiderseits gleicher Oberflächenbeschaffenheit, die einer anderen, zu ihr parallelen Platte in so kleinem Abstand gegenübersteht, daß die Flüssigkeitsoberfläche zwischen beiden Platten keinen merklich ebenen und horizontalen Teil mehr besitzt. Wegen der Voraussetzung gleicher Oberflächenbeschaffenheit auf beiden Seiten der Platte ist auch der Randwinkel und der Winkel $\bar{\tau}$ beiderseits gleich, und es heben sich folglich die horizontalen Komponenten der beiderseits angreifenden Oberflächenspannung auf[3] (Figur 412). Die resultierende horizontale, von außen nach innen (d. h. gegen die zweite Platte hin) gerichtete Kraft K, bezogen auf einen Streifen von der Breite eins, ist demnach in diesem Falle einfach gleich der Differenz der hydrostatischen Drucke außen und innen, und diese ist



Figur 412.

$$\tfrac{1}{2} g \sigma (z_i^2 - z_a^2) \quad ,$$

also unabhängig vom Vorzeichen von z_a und z_i oder davon, ob die Randkurven der Flüssigkeitsoberflächen über oder um gleichviel unter dem unendlichen Niveau liegen. Bildet man nun die vorstehende Differenz aus der auf die innere und äußere Flüssigkeitsoberfläche angewandten Gleichung (20), so folgt

$$K_{ai} = C_a - C_i = -\alpha - C_i \quad ,$$

[1] Vgl. F. NEUMANN, Kapillarität. Kap. IV, § 4. MINKOWSKI, Enzykl. d. math. Wiss. **5**. 9. p. 578. — [2] Vgl. TH. LOHNSTEIN, WIED. Ann. **44**. 52. 1891. — F. NANSEN, Sc. Results of Norweg. North Polar Expedition **10**. Siehe auch dies Handbuch **1**. 150. — [3] Übrigens liegt in der obigen Voraussetzung keinerlei Beschränkung, denn aus dem p. 1193, Anm. 3 Ausgeführten geht hervor, daß die gesamte auf die Außenseite der Platte wirkende Horizontalkraft ganz unabhängig von deren Oberflächenbeschaffenheit ist (nämlich stets $= \alpha$). Denkt man sich also, von dem Falle beiderseits gleicher Oberfläche ausgehend, die Beschaffenheit der äußeren Plattenoberfläche verändert, so kann dadurch die gesamte auf jede Platte wirkende horizontale Kraft nicht geändert werden.

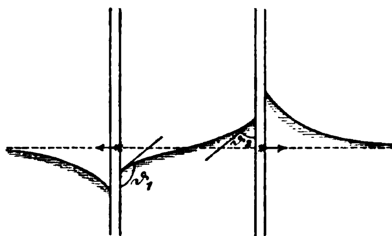
oder, wenn $-C_i = k \cdot \alpha$ gesetzt wird,

$$K_{ai} = \alpha(k - 1) \quad . \tag{82}$$

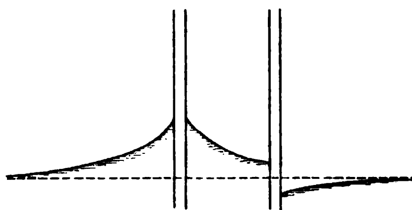
Der Wert der Integrationskonstante C_i oder von k hängt nun davon ab, ob die Profilkurve der Flüssigkeitsoberfläche zwischen den zwei Platten dem Typus mit horizontaler Tangente (B in III, 1) oder demjenigen (C) mit Wendetangente angehört; im ersten Falle ist, wie aus der Gleichung (20) selbst ersichtlich, k notwendig > 1, also K_{ai} positiv (d. h. eine Anziehung gegen die zweite Platte hin), im zweiten Falle [s. Gleichung (28)] $k = \cos\gamma < 1$, also K_{ai} negativ (d. h. eine Abstoßung). Sind die Randwinkel ϑ_1, ϑ_2 an beiden Platten spitz oder an beiden stumpf, so gehört die Oberflächenkurve notwendig dem Typus B an; es ergibt sich also, daß sich zwei parallele eingetauchte Platten von gleicher Oberflächenbeschaffenheit stets anziehen, sowohl wenn die Flüssigkeit zwischen ihnen gehoben, als auch wenn sie deprimiert wird.[1] Mit Benutzung der p. 1134 eingeführten „Steighöhe" h (d. h. der Höhe über oder Tiefe unter dem Niveau für die Oberflächenstelle mit horizontaler Tangentialebene) erhält man in diesem Falle

$$K_{ai} = \tfrac{1}{2}\sigma g h^2 \quad ,$$

und da h bei kleinem Plattenabstande diesem annähernd umgekehrt proportional ist (s. p. 1135), so wächst dann die Anziehung der Platten nahezu wie das Quadrat ihres reziproken Abstandes. — Ist der Randwinkel an der Innenseite der einen Platte spitz, an der anderen stumpf, so läßt sich im allgemeinen nicht ohne nähere Untersuchung mit Sicherheit sagen, ob die Profilkurve zwischen den Platten dem Typus B oder C angehören wird. Nur in dem Falle, daß



Figur 413.



Figur 414.

$\vartheta_2 = \pi - \vartheta_1$ ist, muß sie jedenfalls dem Typus C mit Wendetangente angehören (Figur 413); ein Spezialfall hiervon ist $\vartheta_1 = 0$, $\vartheta_2 = \pi$, und es folgt somit, daß sich eine vollkommen benetzte und eine ganz unbenetzte Platte abstoßen. Ist von den Winkeln ϑ_1, ϑ_2 der eine $< \pi/2$, der andere $> \pi/2$, so kann bei geeignetem Abstande der Platten die zwischen ihnen liegende Flüssigkeitsoberfläche auch dem Typus A angehören (s. Figur 414); dann ist $C_i = -\alpha$, und $K = 0$, d. h. die Platten würden ohne Einwirkung einer äußeren horizontalen Kraft im Gleichgewicht sein. Dieses Gleichgewicht wäre jedoch labil; denn man überzeugt sich leicht, daß bei größerer Annäherung der Platten die innere Oberflächenkurve stärker gekrümmt werden und in den Typus B übergehen, also eine Anziehung auftreten, bei Vergrößerung des Plattenabstandes dagegen die Kurve in den Typus C übergehen und somit eine Abstoßung auftreten muß.[2]

[1] Außerdem würden die Platten jedoch Drehungsmomente um eine in der Plattenebene liegende Horizontale erleiden, welche in den beiden Fällen entgegengesetzten Sinn haben. — [2] Die Anziehung und Abstoßung paralleler Platten ist zuerst behandelt von LAPLACE (l. c. § 11; Suppl. de la théorie de l. cap., Oeuvres IV, p. 506—517. Paris 1845), S. D. POISSON (Nouv. théorie Chap. VI), ferner von VAN DER MENSBRUGGHE [Bull. de Bruxelles (3) **5.** 482. 1883]. — LE CONTE [Phil. Mag. (5) **15.** 47. 1883]. — A. WORTHINGTON, ibid. p. 198. — F. NEUMANN, Vorlesungen über Kapillarität. Kap. 4. § 2.

Die hier für den speziellen Fall paralleler Platten erörterten Verhältnisse gelten qualitativ auch für beliebig gestaltete Körper. Irgend zwei kleine auf einer Flüssigkeit schwimmende Körper, die beide benetzt oder beide unbenetzt sind, ziehen sich also an, ist der eine benetzt, der andere unbenetzt, so stoßen sie sich im allgemeinen ab. Analoges gilt für die scheinbare Einwirkung des Randes eines Flüssigkeitsgefäßes auf schwimmende Körper. Daraus erklärt sich, daß benetzte schwimmende Körper (oder auch Blasen) auf einer nicht sehr großen Flüssigkeitsoberfläche immer von selbst an die Gefäßwand wandern, wenn diese gleichfalls benetzt ist; daß sie sich hingegen in der Mitte der Flüssigkeitsoberfläche sammeln, wenn die Gefäßwand unbenetzt ist oder das Flüssigkeitsniveau bis etwas über den Rand des Gefäßes erhöht wird, so daß die Oberfläche am Rande konvexe Krümmung annimmt; mit Depression schwimmende Körper verhalten sich gerade umgekehrt.[1]

Als weiteres Beispiel für die durch Kapillarität verursachten Kraftwirkungen betrachten wir die „Adhäsion" zweier paralleler, horizontaler, ebener Platten, die durch eine dünne Schicht einer sie benetzenden Flüssigkeit voneinander getrennt sind. Wir wollen dabei noch spezieller voraussetzen, daß die Platten kreisförmig sind. Die freie Oberfläche der Flüssigkeitsmasse zwischen den Platten ist dann eine Rotationsfläche, deren Meridiankurve aber, wenn der Radius der Platten groß gegen ihren Abstand ζ ist, sehr nahe mit einer Kurve vom Typus B (III, 1) übereinstimmt und zwar mit demjenigen Stück einer solchen, welches von zwei horizontalen Tangenten begrenzt wird. Bei hinreichend kleinem ζ ist diese Kurve nach p. 1135 sehr annähernd ein Halbkreis vom Durchmesser ζ. Demgemäß ist der Druck in der Flüssigkeit (dessen Unterschiede innerhalb der sehr niedrigen Schicht zu vernachlässigen sind) um $2\alpha/\zeta$ kleiner als außerhalb, woraus folgt, daß jede Platte einen nach innen (d. h. gegen die andere Platte hin) gerichteten Gesamtzug vom Betrage $\frac{2\alpha}{\zeta} f$ erfährt, wenn f die Größe desjenigen Teiles der Plattenoberfläche ist, welcher mit der Flüssigkeitsschicht in Berührung steht. Dabei ist nahezu $f = V/\zeta$, wenn V das Volum der zwischen den Platten befindlichen Flüssigkeit ist; bei gegebenem V und ζ ist also die „Adhäsionskraft", mit welcher die Platten sich scheinbar anziehen, $2\alpha\frac{V}{\zeta^2}$, sie kann demnach bei kleinem Abstand außerordentlich groß werden. — Es mag noch erwähnt werden, wie sich dieses Resultat auf dem ersten p. 1193 bezeichneten Wege, d. h. aus der bei einer Änderung des Plattenabstandes eintretenden Energieänderung, ableiten läßt. Hierbei kann die Änderung der Schwereenergie gegen diejenige der Oberflächenenergie vernachlässigt werden. Da die Platten benetzt, also in ihrer ganzen Ausdehnung mit einer sehr dünnen Flüssigkeitshaut überzogen sein sollen, so ändert sich die Energie der Grenzfläche von Flüssigkeit und Plattensubstanz nicht, sondern nur die Energie der freien Flüssigkeitsoberfläche. Letztere setzt sich zusammen aus den nur mit der dünnen Haut bedeckten ringförmigen Teilen der Platten vom Flächeninhalt $2(F-f)$, wo $F = R^2\pi$ die ganze Oberfläche einer Platte ist, und aus der ringförmigen Rotationsfläche mit dem Halbkreise vom Durchmesser ζ als Meridiankurve, deren Flächeninhalt nahezu $2R\pi\cdot\zeta\frac{\pi}{2} = R\zeta\pi^2$ ist. Demnach ist die Änderung der Oberflächenenergie mit dem Plattenabstande, welche zugleich die auf jede Platte wirkende Anziehungskraft liefert, bestimmt durch

$$\alpha\cdot\left\{\frac{2\,d(F-f)}{d\zeta} + R\pi^2\right\}$$

[1] Einen einfachen Versuch, um dieses Verhalten zu demonstrieren, beschreibt BOYS, Soap Bubbles, p. 34.

oder, da F konstant, $f = V/\zeta$ ist:

$$\alpha\left(2\frac{V}{\zeta^2} + R\pi^2\right) = \alpha\left(2\frac{f}{\zeta} + R\pi^2\right) \quad .$$

Da nun, wenn die Flüssigkeit nahe den ganzen Zwischenraum der Platten ausfüllt, f von der Größenordnung $R^2\pi$ ist, so überwiegt bei kleinem ζ das erste Glied bei weitem über das zweite, und bei Vernachlässigung des letzteren erhält man für die Anziehung wieder den früheren Wert. — Ist der Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Platten stumpf, so ist nach p. 1128 die Oberflächenenergie der nicht von der Flüssigkeit berührten Plattenoberfläche kleiner, als diejenige der mit ihr in Berührung stehenden, und es ist folglich ein Arbeitsaufwand erforderlich, um f zu vergrößern, d. h. die Platten einander zu nähern. Die Flüssigkeit sucht also die Platten auseinander zu drücken, und zwar mit einer Kraft, welche, falls der Randwinkel 180° beträgt, wiederum $= 2\alpha f/\zeta$ ist.



Figur 415.

2. Bewegungserscheinungen, die auf Veränderungen der Oberflächenspannung beruhen.

Ein Flüssigkeitsfaden (mit konkaven Menisken) in einer horizontalen Kapillare[1], oder ein Tropfen eines geschmolzenen Salzes, der an einem horizontalen Platindraht hängt, bewegen sich bei ungleichförmiger Erwärmung nach der kälteren Seite hin, weil die Oberflächenspannung durch Erwärmung verringert wird (siehe p. 1177). Ebenso gerät ein Wassertropfen in einer horizontalen Röhre, wenn man auf seinen einen Meniskus eine Spur Öl bringt, oder ihm einen Äthertropfen nähert[1], in Bewegung nach der Seite des unveränderten Meniskus hin; in letzterem Falle bewirkt die Absorption des Ätherdampfes die Erniedrigung der Oberflächenspannung. Bei einem Quecksilberfaden erfolgt die durch Berührung mit Öl oder durch ungleiche Erwärmung[1] veranlaßte Verschiebung in entgegengesetzter Richtung, wie ohne weiteres einzusehen ist. Eine hierher gehörige Erscheinung sind auch die „Tränen schweren Weines"; die dünne Schicht von Wein, welche die Wand eines Weinglases benetzt, wird durch Verdunstung alkoholärmer, bekommt dadurch größere Oberflächenspannung und zieht infolge davon so lange Wein aus dem Glase zu sich herauf, bis sie zu Tropfen zusammenläuft, die herabrinnen.[2]

Durch die unter V, 7 besprochene starke Veränderlichkeit der Oberflächenspannung des Wassers durch gewisse Substanzen erklären sich die sehr auffallenden, unregelmäßigen Bewegungen, welche Kampferstückchen, auf einer reinen Wasseroberfläche schwimmend, ausführen.[3] Der Kampfer löst sich nämlich da, wo er das Wasser berührt, in dessen Oberflächenschicht[4], und da dies an verschiedenen Stellen eines unregelmäßig gestalteten Stückchens in verschiedenem Maße geschieht, so resultiert eine ungleiche und wechselnde Verteilung der Oberflächenspannung in der unmittelbaren Umgebung eines solchen Kampferstückchens, infolge wovon es unregelmäßig hin und her getrieben und gedreht wird. Nach Lord Rayleigh besitzt eine mit Kampfer gesättigte Wasseroberfläche eine Spannung von etwa 72 % derjenigen einer ganz reinen Oberfläche; wird die Oberflächenspannnung also in anderer Weise, z B. durch Zusammenschieben (siehe p. 1189) oder durch Verunreinigung mit Öl bis zu diesem Werte vermindert (wozu

---

[1] P. Lani, Nuov. Cim. (4) **3.** 288. 1896. — J. Stark, Wied. Ann. **65.** 297. 1898. — [2] Vgl. J. Thomson, Brit. Assoc. Rep. 1855. II. 16. — [3] Van der Mensbrugghe, Mém. couronnés de l'Acad. de Belg. **34.** 1869. — [4] Allerdings ist die Auflösung des Kampfers wohl nur im ersten Moment auf die Oberflächenschicht beschränkt; denn eine Wasseroberfläche, deren Spannung durch Kampfer erniedrigt worden ist, verhält sich nach A. Pockels nicht anomal.

nach Rayleigh eine Olivenölschicht von etwa 2 $\mu\mu$ Dicke ausreicht), so hört die Kampferbewegung auf.[1]

Endlich sei in diesem Zusammenhange noch auf die Gestaltsveränderungen und Bewegungen hingewiesen, welche Quecksilberoberflächen in verdünnter Schwefelsäure oder wässerigen Lösungen von anderen Elektrolyten beim Hindurchleiten eines galvanischen Stromes zeigen, und die durch die schon unter V, 4 erwähnte Veränderung der Grenzflächenspannung infolge galvanischer Polarisation bedingt werden. Sie erfolgen in dem Sinne, als ob die Grenzflächenspannung durch Wasserstoffabscheidung vergrößert, durch Sauerstoffabscheidung verkleinert würde.

3. Ausbreitungserscheinungen.

Mit den oben beschriebenen verwandte Bewegungserscheinungen können auch bei der Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen oder auf einem festen Körper auftreten.

Eine Flüssigkeit (2) breitet sich nach dem p. 1130 erörterten Satze auf der Oberfläche einer anderen Flüssigkeit (1) gegen Luft dann aus, wenn $\alpha_1 > \alpha_2 + \alpha_{12}$, oder die Grenzflächenspannung kleiner als die Differenz der Oberflächenspannungen ist.[2] Nach Marangoni und Lüdtge soll sich jede Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung auf jeder anderen mit größerer Oberflächenspannung ausbreiten.[3] Diese Regel folgt zwar aus vorstehendem Satz mit Notwendigkeit nur dann, wenn die Grenzflächenspannung der beiden Flüssigkeiten verschwindend ist (was man für vollkommen mischbare Flüssigkeiten vielfach annimmt); allein sie scheint sowohl nach den direkten Beobachtungen über Ausbreitung, als auch nach den in den Tabellen p. 1168 und 1183 wiedergegebenen Werten der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen, wenn nicht in allen, so doch in weitaus den meisten Fällen wirklich zuzutreffen.[4] Wenn auf Wasser oder Quecksilber eine andere Flüssigkeit in begrenzten Tropfen stehen bleibt, ohne sich auszubreiten, so ist dies nach Quincke[5] darauf zurückzuführen, daß die umgebende Oberfläche mit einer äußerst dünnen Schicht einer fremden Substanz überzogen ist, welche die Oberflächenspannung so weit erniedrigt, daß Gleichgewicht herrscht. — Bei der Ausbreitung eines Tropfens einer Flüssigkeit auf einer anderen treten charakteristische, je nach den Substanzen verschiedene Formen auf, die sogen. Kohäsionsfiguren Tomlinsons.[6]

Eigentümlich verhält sich hinsichtlich der Ausbreitung Öl auf Wasser.[7] Ein Tropfen von Olivenöl, welches durch Ausschütteln mit Alkohol von freier Ölsäure gereinigt ist, zeigt, auf eine reine, begrenzte Wasseroberfläche gebracht, zwar im ersten Moment eine Ausbreitungsbewegung, zieht sich aber dann sogleich wieder zusammen, und ein zweiter, auf dieselbe Oberfläche gebrachter Tropfen bleibt ganz bewegungslos. Die Spannung der Wasseroberfläche ist also durch die bloße Berührung mit dem reinen Öl (durch Sättigung mit „in der Oberfläche gelöstem"

[1] Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **30.** 321. 1890; Scient. Papers **3.** 383. — A. Pockels, Nature **46.** 419. 1892. — [2] G. Quincke, Gött. Nachr. 1869. p. 401; Pogg. Ann. **139.** 1. 1870. — P. du Bois-Reymond, Pogg. Ann. **139.** 270. — [3] C. Marangoni, Sull' espansione delle goccie d'un liquido gallegianti sulla superficie d'un altro liquido. Pavia 1865 (Pogg. Ann. **143.** 348. 1871). — R. Lüdtge, Pogg. Ann. **137.** 362. 1869. — Auch G. van der Mensbrugghe, Mém. cour. d. l'Acad. d. Belg. **34.** 1869. — [4] G. Quincke, Pogg. Ann. **139.** 66. 80. 1870. — Nach A. Pockels (Nature **50.** 224. 1894 scheint jedoch reines Petroleum eine Flüssigkeit zu sein, die sich trotz ihrer viel kleineren Oberflächenspannung auf einer normalen Wasseroberfläche nicht ausbreitet. — [5] G. Quincke, Pogg. Ann. **139.** 76. 1870; Wied. Ann. **2.** 177. 1877. Nach Q. könnte jene dünne Haut auch aus der den schwimmenden Tropfen bildenden Flüssigkeit selbst, die infolge der sehr geringen Dicke modifiziert ist, bestehen (l. c. p. 179). — [6] Ch. Tomlinson, Phil. Mag. (4) **23.** 186. 1862; **27.** 425. 528. 1864; **28.** 354. 1864. — P. du Bois-Reymond, Pogg. Ann. **139.** 262. 1870. Vgl. auch O. Lehmann, Molekularphysik **1.** 260. Leipzig 1888. — [7] A. Pockels, Nature **50.** 223. 1894.

Öl) so weit erniedrigt (bis auf 0,82 der normalen Spannung), daß sie kleiner ist, als die Oberflächenspannung des Öls + der Grenzflächenspannung Öl—Wasser. Anders verhält sich gewöhnliches, d. h. ölsäurehaltiges Öl: ein Tropfen davon breitet sich fortgesetzt weiter aus und bekommt dabei im Innern Löcher, welche wachsen, bis die Ölschicht in kleine Tropfen zerfällt, an denen sich eventuell das gleiche Spiel wiederholt. Die auffallende Erscheinung, daß hier gleichzeitig an der äußeren Peripherie das Öl gegen die Wasseroberfläche vorrückt und innen (an den Löchern) sich von ihr zurückzieht, ist dadurch zu erklären, daß auf den kleinen, rings von Öl umschlossenen Wasseroberflächen die Spannung durch Lösung der Ölsäure schneller erniedrigt wird, als dies auf der großen äußeren Wasseroberfläche geschieht, wo sie zunächst nur bis zur Minimumspannung reinen Öls sinkt, bei der sich das unreine Öl noch ausbreitet.

Da durch Erwärmung die Oberflächenspannung erniedrigt wird, so muß sich auch wärmere Flüssigkeit auf derselben kälteren Flüssigkeit auszubreiten streben. Dieser Vorgang spielt nach J. STARK[1] bei dem Phänomen des LEIDENFROSTschen Tropfens eine Rolle, indem er eine beständige Strömung von der unteren, erhitzten Seite nach der oberen, sich abkühlenden Seite des Tropfens verursacht, welche dazu beiträgt, eine Erhitzung der Unterseite des Tropfens über den Siedepunkt zu verhindern. — Solche Ausbreitungsströmungen verursachen auch Strömungen im Innern der Flüssigkeit und können dadurch Bewegungen suspendierter flüssiger oder fester Körper, an denen die Ausbreitung stattfindet, zur Folge haben. In dieser Weise ist nach J. STARK die von QUINCKE beobachtete[2] scheinbare Anziehung in Alkohol schwebender Öltropfen, nach QUINCKE[3] die sogen. BROWNsche Wimmelbewegung suspendierter fester Teilchen zu erklären. Ferner sind solche Strömungen nach QUINCKE die Ursache der (zuerst von GAD[4] beobachteten) freiwilligen Bildung von Emulsionen, die eintritt, wenn fettsäurehaltiges Öl mit einer Lösung von Soda oder Ätznatron in Berührung gebracht wird; hier bildet sich an der Kontaktfläche Seifenlösung, die sich, da ihre Grenzflächenspannung gegen Öl viel kleiner ist als diejenige seifefreien Wassers, auf der Öloberfläche ausbreitet und dabei Strömungen hervorruft, welche das Öl zerteilen.[5] Bedingung für die Haltbarkeit von Emulsionen einer Flüssigkeit (3) in einer anderen (1) ist nach QUINCKE (l. c.) das Zugegensein einer dritten Flüssigkeit (2), welche der Bedingung $\alpha_{12} + \alpha_{23} < \alpha_{31}$ genügt, also sich an der Grenze von (1) und (3) ausbreitet. Analoges gilt für die Haltbarkeit von Schaum, der ja als eine Emulsion von Luft in einer Flüssigkeit aufgefaßt werden kann. Daher bilden reine Flüssigkeiten keinen Schaum. (Über die Haltbarkeit von Seifenlamellen vgl. auch oben p. 1191.)

Die Ausbreitung einer Flüssigkeit an der Oberfläche eines festen Körpers hängt ab von der Oberflächenenergie β der Grenzfläche der Flüssigkeit und des festen Körpers, welche nicht direkt meßbar ist, deren Unterschied für zwei Flüssigkeiten aber aus dem Randwinkel, welchen ihre Grenzfläche mit der Oberfläche des festen Körpers bildet, und aus der Spannung dieser Grenzfläche nach der Formel (17) p. 1128 berechnet werden kann. Stehen zwei Flüssigkeiten, (1) und (2), die gegeneinander sehr geringe Oberflächenspannung haben, mit demselben festen Körper in Berührung, so wird die Flüssigkeit (1) diejenige (2) von dessen Oberfläche verdrängen, wenn $\beta_1 < \beta_2$ ist. QUINCKE wendet diesen Satz auf zwei miteinander in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeiten an[6] und erklärt durch ihn u. a. die Adsorption von Salzlösungen und Säuren an der Oberfläche von Glas und

[1] J. STARK, WIED. Ann. 65. 306. 1898. Über das LEIDENFROSTsche Phänomen und die analoge Erscheinung der „schwimmenden Tropfen" vgl. auch: E. GOSSART, Ann. chim. phys. (7) 4. 391. 1895. — [2] G. QUINCKE, WIED. Ann. 35. 580. 1888. — [3] G. QUINCKE, Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte. Düsseldorf 1898. p. 26. — Dazu auch C. MALTÈZOS, C. R. 121. 303. 1895. — [4] GAD, Archiv f. Anat. u. Physiol. 1878. — [5] G. QUINCKE, PFLÜGERS Archiv 19. 1879. — [6] G. QUINCKE, WIED. Ann. 2. 171. 174. 1877.

anderen festen Körpern[1], da nach seinen Beobachtungen β für konzentrierte Lösungen kleiner ist als für Wasser oder verdünnte Lösungen.

Es sei noch erwähnt, daß QUINCKE auch die Klärung und Flockenbildung trüber Lösungen (Suspensionen), die durch Zusatz geringer Mengen von Salz- oder Säurelösung bewirkt wird, auf periodische Ausbreitung von Flüssigkeit an der Oberfläche der schwebenden Teilchen und dadurch hervorgerufene Wirbelströmungen in der umgebenden Flüssigkeit, welche die Teilchen gegeneinander und gegen die Gefäßwand treiben, zurückführt.[2] Als speziellen Fall einer solchen Klärung einer Trübung faßt er den Vorgang der Versilberung des Glases auf chemischem Wege auf.

4. Kapillarwellen.

Wird die horizontale Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten von verschiedenen Dichten σ_1, σ_2 aus ihrer ebenen Gleichgewichtsgestalt gebracht, so strebt sie teils durch die Wirkung der Schwere, teils durch diejenige der Oberflächenspannung wieder in ihre Gleichgewichtslage zurückzukehren, und es entstehen Schwingungen, die sich von der gestörten Stelle der Trennungsfläche aus wellenartig längs dieser ausbreiten. Die Bedingungen, welche die dabei stattfindende Flüssigkeitsbewegung bestimmen, sind 1. die Bedingung der Inkompressibilität für jede der beiden Flüssigkeiten; 2. die Bedingung, daß die zur augenblicklichen Trennungsfläche normalen Geschwindigkeitskomponenten beiderseits derselben übereinstimmen; 3. daß die Differenz der Drucke $p_1 - p_2$ zu beiden Seiten der Trennungsfläche gleich dem von dieser infolge ihrer Oberflächenspannung und Krümmung ausgeübten Kapillardruck, d. i. nach Gleichung (15) gleich $\alpha_{12}(1/R_1 + 1/R_2)$ ist; endlich 4. daß, falls die Tiefe beider Flüssigkeiten sehr groß ist, die Bewegung in sehr großer Entfernung oberhalb und unterhalb der Grenzfläche verschwindet. Nach einem Grundsatze der Hydrodynamik ist die betrachtete Bewegung bei Vernachlässigung der Reibung eine Potentialbewegung, d. h. die Geschwindigkeitskomponenten $u = dx/dt$, $v = dy/dt$, $w = dz/dt$ lassen sich als partielle Differentialquotienten eines Geschwindigkeitspotentials $\psi(x, y, z, t)$ nach den Koordinaten darstellen; das letztere muß wegen der Inkompressibilitätsbedingung der LAPLACEschen Differentialgleichung $\Delta\psi = 0$ genügen. Ferner ergibt dann die Gleichung der lebendigen Kraft der Hydrodynamik, falls die Verrückungen so klein sind, daß man die Quadrate der Geschwindigkeiten vernachlässigen kann, für den Druck in jeder der beiden Flüssigkeiten die Gleichung

$$(83) \qquad \frac{p_0 - p_h}{\sigma_h} = \frac{\partial \psi_h}{\partial t} + gz \quad ,$$

wo p_0 den Druck in der Trennungsebene $z = 0$ im Gleichgewichtsfalle bezeichnet. Weiterhin soll nun vorausgesetzt werden, die Wellen seien so niedrig und flach, daß die vertikale Verrückung f der Punkte der Trennungsfläche sowie der Neigungswinkel ihrer Normale gegen die (vertikal aufwärts gerichtete) Z-Achse immer kleine Größen erster Ordnung bleiben. Dann kann man die Grenzbedingungen längs der deformierten Trennungsfläche als erfüllt ansehen, wenn sie es in der Ebene $z = 0$ sind. Ferner ist dann in hinreichender Annäherung:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = -\left\{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right\}$$

[1] G. QUINCKE, Ann. d. Phys. 15. 59. 1904. — [2] G. QUINCKE, Verh. d. Heidelberger Nat.-Med. Vereins, N. F. 7. 97. 1901; Ann. d. Phys. 7. 57. 1902.

Die Grenzbedingungen lauten demnach mit Rücksicht auf (83):

$$(84)\qquad \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial z}\right)_{z=0} = \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{\partial f}{\partial t} \quad ,$$

$$(85)\qquad \sigma_1 \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial t}\right)_{z=0} - \sigma_2 \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial t}\right)_{z=0} + (\sigma_1 - \sigma_2) g f = \alpha_{12} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right) \quad .$$

Dazu kommt noch die Forderung, daß die Ableitungen von ψ_1 für $z = -\infty$, diejenigen von ψ_2 für $z = +\infty$ verschwinden sollen. Lösungen der Differentialgleichung $\Delta \psi = 0$, welche dieser letzteren Bedingung, sowie derjenigen (84) genügen und periodischen Bewegungen entsprechen, erhält man durch den Ansatz

$$(86)\qquad \psi_1 = \Re\left(-\frac{i\nu}{k} e^{kz - i\nu t} \cdot F(x,y)\right) \quad , \qquad \psi_2 = \Re\left(\frac{i\nu}{k} e^{-kz - i\nu t} \cdot F(x,y)\right) \quad ,$$

wobei $\Re$ bedeutet, daß der reelle Teil der in der Klammer stehenden komplexen Größe zu nehmen ist, und wo ν und k reelle positive Konstanten sind, endlich F eine (komplexe) Funktion von x und y ist, die der Differentialgleichung

$$(87)\qquad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + k^2 F = 0$$

genügen muß. Für die Funktion f, welche die vertikalen Verrückungen der Grenzflächenpunkte darstellt, ergibt sich dann aus (84) der Ausdruck:

$$(88)\qquad f = \Re\left(e^{-i\nu t} F(x,y)\right) \quad ,$$

und wenn man dies in die zweite Grenzbedingung (85) einführt und dabei (87) berücksichtigt, so folgt:

$$(89)\qquad \frac{\nu^2}{k}(\sigma_1 + \sigma_2) = (\sigma_1 - \sigma_2) g + \alpha_{12} k^2 \quad ,$$

welche Gleichung den Wert von k bestimmt, wenn ν (oder die Schwingungsperiode $= 2\pi/\nu$) gegeben ist.

Wir wollen hiervon nur Anwendung machen auf den Fall, daß die erregten Wellen geradlinig verlaufen, und die Bewegung dementsprechend nur von einer (zur Längsrichtung der Wellen senkrechten) horizontalen Koordinate, etwa x, abhängt.[1] Dann liefert Gleichung (87) die Lösung

$$(87')\qquad F = A e^{\pm ikx} \quad ,$$

und es wird für in der Richtung $+X$ fortschreitende Wellen

$$(90)\qquad f = \Re\left(A e^{i(kx - \nu t)}\right) = C \cos(kx - \nu t + \delta) \quad ,$$

wo C und δ reelle Konstanten sind (deren letztere nur von der Verfügung über die Anfangspunkte von t und x abhängt).

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c dieser Wellen ist ν/k, also die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$; aus (89) folgt daher, wenn man durch $k \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)$ dividiert, die Beziehung zwischen c und λ):

---

[1] Für die von einem Punkte ausgehenden kreisförmigen Wellen, wie sie z. B. durch eine einzelne schwingende Stimmgabelspitze erregt werden können, wird die Lösung von (87) ein lineares Aggregat der BESSELschen Funktionen $I_0(kr)$ und $Y_0(kr)$, wo r der Abstand vom Erregungszentrum ist. Für f erhält man (bis auf einen konstanten Faktor) die Lösung $Y_0(kr)\cos \nu t + I_0(kr)\sin \nu t$, welche erst in größerer Entfernung vom Zentrum, wo sich die Funktionen Y_0 und I_0 bezw. wie $\frac{2\sin(\pi/4 - kr)}{\sqrt{2\pi k r}}$ und $\frac{2\cos(\pi/4 - kr)}{\sqrt{2\pi k r}}$ verhalten, Wellen von konstanter Fortpflanzungsgeschwindigkeit darstellt.

(91) $$c^2 = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} g \cdot \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{\alpha_{12}}{\sigma_1 + \sigma_2} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \quad ,$$

welche mit der in IV, 9 angeführten Gleichung (70′) identisch ist.

Aus vorstehender Ableitung ist ersichtlich, daß die Anwendung dieser Gleichung zur Berechnung von α_{12} nur dann berechtigt ist, wenn die Wellen in einer gegen die Wellenlänge großen Erstreckung noch merklich geradlinig verlaufen — also bei der Erregung durch schwingende Stimmgabelspitzen in hinreichend großer Entfernung von diesen. (Die stehenden Wellen, welche durch Interferenz der von den beiden Spitzen ausgehenden Wellenzüge zwischen den Spitzen entstehen, haben in diesem Falle die gleiche Wellenlänge, wie die fortschreitenden Wellen.)

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c erreicht nach (91) ein Minimum c_m für die Wellenlänge

(92) $$\begin{cases} \lambda' = 2\pi \sqrt{\dfrac{\alpha_{12}}{g(\sigma_1 - \sigma_2)}} \quad , \\ \text{und zwar ist} \quad c_m^2 = 2 \sqrt{\dfrac{g(\sigma_1 - \sigma_2)\alpha_{12}}{\sigma_1 + \sigma_2}} \quad . \end{cases}$$

Für die Oberfläche von Wasser gegen Luft (wo $\sigma_2 = 0$, $\sigma_1 = 1$ gesetzt werden kann) sind diese Werte etwa: $\lambda' = 1{,}75\,\text{cm}$, $c_m = 23{,}8\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$.

Man kann durch Einführung von c_m und λ' schreiben:

(91′) $$c^2 = \tfrac{1}{2} c_m^2 \left(\frac{\lambda}{\lambda'} + \frac{\lambda'}{\lambda}\right) \quad ,$$

woraus ersichtlich ist, daß jeder Geschwindigkeit $c > c_m$ zwei verschiedene Wellenlängen λ_1, λ_2 entsprechen, wobei $\lambda_1/\lambda' = \lambda'/\lambda_2$ ist; bei der längeren dieser Wellenarten überwiegt in dem Ausdrucke (91) für c das erste, von der Schwere abhängige, bei der kürzeren das zweite, von der Kapillarität abhängige Glied; die letzteren, bei denen $\lambda < \lambda'$ ist, nennt man daher vorzugsweise Kapillarwellen. Solche Kapillarwellen sind z. B. die feinen Kräuselungen, welche ein Windstoß auf einer freien Wasserfläche hervorruft. Jedoch ist in diesem Falle die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dadurch modifiziert, daß das obere Medium (die Luft) nicht ruht, sondern in großer Entfernung von der Grenzfläche mit einer gewissen Geschwindigkeit u parallel der X-Achse strömt. Wie Lord KELVIN gezeigt hat[1], hat dies zur Folge, daß zu derselben Wellenlänge statt $\pm c$ zwei verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten gehören, nämlich

(92′) $$\left.\begin{matrix} c' \\ c'' \end{matrix}\right\} = \frac{\varkappa}{1+\varkappa} u \pm \sqrt{c^2 - \frac{\varkappa}{(1+\varkappa)^2} u^2} \quad ,$$

wo c der durch (91) gegebene Wert, $\varkappa$ das Verhältnis der Dichtigkeiten σ_2/σ_1 ist. (Da für Wasser–Luft $\varkappa$ sehr klein ist, wird bei mäßigem u c'' negativ, d. h. die erregten Kapillarwellen können sich auch noch gegen den Wind fortpflanzen, aber mit kleinerer Geschwindigkeit, als mit dem Winde) — Ferner gehören zu den Kapillarwellen die Wellen, welche ein in ruhendes Wasser eintauchender Körper bei seiner Bewegung vor sich herschiebt, oder die stehenden Wellen, die sich vor einem in fließendes Wasser eingetauchten Körper ausbilden. Ihre mathematische Theorie ist von Lord RAYLEIGH entwickelt worden.[2]

[1] W. THOMSON, Phil. Mag. (7) 4. 368. 1871. — [2] Lord RAYLEIGH, Proc. Math. Soc. London 15. 69. 1883; Scient. Papers 2. 258.

5. Schwingungen von Tropfen.

Ein aus seiner Gleichgewichtsgestalt gebrachter Tropfen führt nach Aufhören der deformierenden Einwirkung ebenfalls Schwingungen um seine Gleichgewichtsform aus. Wir wollen dieselben nur für den Fall betrachten, daß die Wirkung der Schwere vernachlässigt werden kann — also die Gleichgewichtsform die Kugel ist —, und daß der Tropfen bei der Deformation Rotationssymmetrie behält. Erstere Voraussetzung wäre durch Suspension in einer Flüssigkeit gleicher Dichte streng zu realisieren, ist aber auch bei frei fallenden Tropfen erfüllt, sowie annähernd auch bei von Luft umgebenen ruhenden Tropfen, wenn sie sehr klein sind. Vorausgesetzt soll ferner werden, daß die gegebene Deformation des Tropfens sehr gering ist. Dann kann die Gleichung der Meridiankurve der aus der Kugel entstandenen Rotationsfläche in der Form dargestellt werden:

(93) $$\bar{r} = a_0 + a_1 P_1(\mu) + a_2 P_2(\mu) + \ldots + a_n P_n(\mu) + \ldots \quad ,$$

wo $P_n(\mu)$ die LEGENDREsche Kugelfunktion $n$ter Ordnung vom Argument $\mu = \cos\Theta$ (unter Θ die Poldistanz auf der Kugel verstanden) bezeichnet, und $a_1 \ldots a_n$ Größen sind, die im Verhältnis zu a_0 oder zum ursprünglichen Kugelradius sehr klein sind und in noch zu bestimmender Weise von der Zeit t abhängen. Zwischen a_0, den a_n und dem Radius R_0 der undeformierten Kugel besteht dabei folgende, die Konstanz des Volums ausdrückende Beziehung:

$$R_0^3 = a_0^3 \left\{ 1 + 3 \sum \frac{a_n^2}{a_0^2} \cdot \frac{1}{2n+1} \right\} \quad ,$$

woraus ersichtlich ist, daß a_0 nur um kleine Größen zweiter Ordnung von R_0 verschieden ist und somit als konstant $= R_0$ angesehen werden kann.

Das Geschwindigkeitspotential, welches der Bewegung der Flüssigkeitsteilchen in der schwingenden Kugel entspricht, läßt sich als Lösung der Differentialgleichung $\Delta\psi = 0$ in eine Reihe nach räumlichen Kugelfunktionen entwickeln:

(94) $$\psi = b_0 + b_1 r P_1(\mu) + b_2 r^2 P_2(\mu) + \ldots + b_n r^n P_n(\mu) + \ldots$$

Da nun $(\partial\varphi/\partial r)_{r=R_0} = d\bar{r}/dt$ sein muß, so ergibt sich zwischen den Koeffizienten b_n und a_n die Beziehung:

(95) $$n\, b_n R_0^{n-1} = \frac{d a_n}{dt} \quad .$$

An der Oberfläche muß der hydrodynamische Druck, der hier nach (83) durch $-\sigma \frac{\partial\bar{\psi}}{dt}$ gegeben ist, der Abweichung des Kapillardruckes $\alpha(1/R_1 + 1/R_2)$ von seinem Werte im Gleichgewichtszustande $(2\alpha/R_0)$ das Gleichgewicht halten. Nun findet man mit Hilfe der Formeln (31) und (31′) für die Krümmung der Meridiankurve des deformierten Tropfens:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_0}\left(1 - \frac{\delta r}{R_0} - \frac{1}{R_0}\,\frac{d^2\delta r}{d\Theta^2}\right)$$

und für den reziproken Wert des auf ihrer Normale durch die Achse erzeugten Abschnittes:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_0}\left(1 - \frac{\delta r}{R_0} - \frac{1}{R_0}\,\frac{d\delta r}{d\Theta}\cot\!g\,\Theta\right) \quad ,$$

wo δr für $r - R_0 = \sum a_n P_n(\mu)$ gesetzt ist. Somit lautet die zweite Grenzbedingung:

$$(96)\quad \begin{cases} \sigma \dfrac{\partial \psi}{\partial t} = \dfrac{\alpha}{R_0}\left(2\,\delta r + \dfrac{d\delta r}{d\Theta}\operatorname{cotg}\Theta + \dfrac{d^2\delta r}{d\Theta^2}\right) \\ \quad = \dfrac{\alpha}{R_0}\left\{2\,\delta r + \dfrac{1}{\sin\Theta}\dfrac{d}{d\Theta}\left(\sin\Theta\dfrac{d\delta r}{d\Theta}\right)\right\} = \dfrac{\alpha}{R_0}\left\{2\,\delta r + \dfrac{d}{d\mu}\left[(1-\mu^2)\dfrac{d\delta r}{d\mu}\right]\right\}\;. \end{cases}$$

Setzt man nun hierin für ψ und δr die Kugelfunktionenreihen (94) (für $r = R_0$ gebildet) und (93) ein und berücksichtigt, daß $P_n(\mu)$ der Differentialgleichung

$$\frac{d}{d\mu}\left[(1-\mu^2)\frac{dP_n}{d\mu}\right] = -\,n(n+1)P_n$$

genügt, so ergibt die Gleichsetzung der mit P_n multiplizierten Ausdrücke auf beiden Seiten der Gleichung (96):

$$\sigma R_0^n \frac{db_n}{dt} = \frac{\alpha a_n}{R_0^2}\{2 - n(n+1)\} = (2+n)(1-n)\frac{\alpha}{R_0^2}a_n \quad ,$$

oder mit Benutzung von (95):

$$(97)\qquad \frac{d^2 a_n}{dt^2} = -\,n(n-1)(n+2)\frac{\alpha}{\sigma R_0^3}a_n \quad .$$

Hieraus folgt

$$(98)\qquad a_n = A_n \cos\frac{2\pi}{T_n}(t - t_n) \quad ,$$

wobei gilt[1]

$$\left(\frac{2\pi}{T_n}\right)^2 = n(n-1)(n+2)\frac{\alpha}{\sigma R_0^3} \quad .$$

Wir haben also das Resultat: Die Bewegung des schwach deformierten, nahe kugelförmigen Tropfens ist eine Superposition einfacher Sinusschwingungen, die den einzelnen Gliedern in der Kugelfunktionendarstellung der deformierten Oberfläche entsprechen und die Schwingungsdauern besitzen:

$$(99)\qquad T_n = 2\pi\cdot\sqrt{\frac{\sigma R_0^3}{\alpha n(n-1)(n+2)}} \quad .$$

Die langsamste Schwingung erhält man für $n = 2$:

$$(99')\qquad T_2 = \pi\sqrt{\frac{\sigma R_0^3}{2\alpha}} \quad ;$$

dieselbe entspricht einer elliptischen Deformation des Tropfens (dessen extreme Formen bei dieser Schwingung ein abgeplattetes und ein verlängertes Rotationsellipsoid sind).[2] Für Wasser ergibt sich unter Annahme des Wertes $\alpha = 75{,}5\,\frac{\mathrm{Erg}}{\mathrm{cm}^2}$

$$T_2 = 0{,}256\cdot\sqrt{R_0^3} \quad ,$$

wonach die Schwingungsdauer eines Tropfens von etwa 5 cm Durchmesser 1 Sek., diejenige eines solchen von 5 mm Durchmesser etwa $^1/_{32}$ Sek. betragen würde. Beobachtungen von Lord RAYLEIGH (l. c. p. 88) über die Schwingungsdauer der Tropfen, in welche sich ein Wasserstrahl auflöst[3], ergaben keine ganz befriedigende

---

[1] Dieses Gesetz ist zuerst von Lord RAYLEIGH (Proc. Roy. Soc. **29**. 95. 1879) in etwas anderer Weise abgeleitet. — [2] Der Wert $n = 1$ liefert deshalb keine Eigenschwingung, weil ihm nach (93) wegen $P_1 = \cos\Theta$ keine Deformation, sondern nur eine Parallelverschiebung der Kugel entspricht. — [3] Beobachtet sind die Schwingungen fallender Tropfen zuerst von MAGNUS (POGG. Ann. **95**. 1. 1855; **106**. 1. 1859) mittels der stroboskopischen Methode, nachdem schon SAVART (Ann. chim. phys. **53**. 337. 1833) die scheinbaren Anschwellungen und Einschnürungen der in Tropfen zerfallenen Wasserstrahlen durch sie erklärt hatte. — Eine Reproduktion photo-

Übereinstimmung mit diesem Resultat der Theorie, was vermutlich der zu großen Schwingungsamplitude jener Tropfen zuzuschreiben war. Genauere Beobachtungen an frei fallenden Tropfen, die durch langsames Abtropfen von der kreisförmigen Mündung einer vertikalen Röhre entstanden und viel kleinere Schwingungsamplituden besaßen, hat LENARD[1] ausgeführt und zur Berechnung von α verwendet (s. oben IV, 10); die gute Übereinstimmung der so gefundenen Werte mit den nach anderen Methoden bestimmten (vgl. die Tabellen p. 1166 u. 1169) beweist die Richtigkeit des Resultats der obigen Theorie. Außerdem hat LENARD durch photographische Aufnahmen bei momentaner Beleuchtung (l. c. Tafel III, Figur 3a) nachgewiesen, daß die Tropfen, wenn sie noch keine große Strecke durchfallen haben, unsymmetrisch deformiert sind, daß sich also der ellipsoidischen Schwingung noch Oberschwingungen superponieren, besonders ausgeprägt diejenige, welche der dritten Kugelfunktion entspricht. Für diese konnte aus den photographischen Tropfenbildern auch das Verhältnis ihrer Schwingungsdauer zu jener der Grundschwingung bestimmt werden und ergab sich $= 1{,}918$ in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $\sqrt{3 \cdot 2 \cdot 5 / 1 \cdot 2 \cdot 4} = 1{,}9365$.

Die Schwingungen eines Tropfens in dem allgemeineren Fall, daß die Dichtigkeit σ_2 der umgebenden Flüssigkeit nicht zu vernachlässigen ist, hat in ähnlicher Weise für beliebige Deformation WEBB behandelt.[2] Das Resultat für die Periode der Schwingungen vom Typus einer Kugelflächenfunktion $n$ter Ordnung ist dann:

$$(100) \qquad T_n = 2\pi \sqrt{\frac{((n+1)\sigma_1 + n\sigma_2) R_0^3}{\alpha n (n+1)(n-1)(n+2)}} \quad .$$

Dasselbe kann u. a. auf die Schwingungen einer Luftblase in Wasser Anwendung finden, in welchem Falle man $\sigma_1 = 0$ setzen kann.

6. Schwingungen von Flüssigkeitsstrahlen.

In ähnlicher Weise, wie die Schwingungen eines Tropfens um seine kugelförmige Gleichgewichtsform, lassen sich diejenigen einer Flüssigkeitsmasse behandeln, deren Begrenzungsfläche von einem Kreiszylinder wenig abweicht, also z. B. eines aus einer annähernd kreisförmigen Öffnung austretenden Flüssigkeitsstrahles.[3] Man kann hier die radiale Verrückung der Oberflächenpunkte aus ihrer Gleichgewichtslage nach Produkten von trigonometrischen Funktionen der zur Zylinderachse parallelen Koordinate ($\cos kz$) und solchen ganzer Vielfacher des Azimutwinkels gegen eine feste Meridianebene ($\cos n\Theta$) entwickeln, und das Geschwindigkeitspotential nach solchen Produkten noch multipliziert mit den BESSELschen Funktionen erster Art I_n vom imaginären Argument ikr (wo r der Abstand von der Achse ist). Die Oberflächenbedingung für den Druck führt dann zu nachstehender Gleichung für die Perioden T_n der Partialschwingungen:

$$(101) \qquad q = \left(\frac{2\pi}{T_n}\right)^2 = \frac{ikR_0 I_n'(ikR_0)}{I_n(ikR_0)} \cdot (n^2 + k^2 R_0^2 - 1) \frac{\alpha}{\sigma R_0^3} \quad ,$$

wo R_0 den Radius des Zylinders bezeichnet. Der erste Faktor des Ausdruckes auf der rechten Seite ist reell und positiv; das Vorzeichen des ganzen Ausdrucks stimmt also mit dem des zweiten Faktors überein. Wird dasselbe negativ, so tritt an Stelle der trigonometrischen Funktion der Zeit eine Exponentialfunktion,

graphischer Aufnahmen, die unmittelbar zur stroboskopischen Darstellung des Abreißens und der ersten Schwingungen eines Tropfens eingerichtet ist, ist dem mehrfach zitierten kleinen Buche von BOYS (Soap Bubbles) beigegeben.

[1] P. LENARD, WIED. Ann. **30.** 209 1887. — [2] WEBB, Messenger of math. **9.** 177. 1880. — [3] Lord RAYLEIGH, Proc. London Math. Soc. **10.** 4. 1878; Proc. Roy. Soc. **29.** 71. 1879; Scient. Papers **1.** 361. 377.

was anzeigt, daß die Schwingungen instabil werden, d. h. daß eine Deformation von der dem betreffenden T_n entsprechenden Gestalt nicht zu Oszillationen, sondern zu einem Zerfall des Flüssigkeitszylinders führt. Für Störungen, bei denen die Querschnitte Kreise bleiben, ist $n = 0$, und tritt die Instabilität demnach ein, wenn $k^2 R_0^2 < 1$ wird. Nun hat $2\pi/k$ die Bedeutung des Abstands benachbarter größter Anschwellungen oder Einschnürungen des deformierten Zylinders, oder der „Wellenlänge" λ der Störungen; folglich ergibt sich als Bedingung der Stabilität, daß die Wellenlänge λ kleiner als $2\pi R_0$, d. h. als der Umfang des Zylinders sein muß, in Übereinstimmung mit dem Resultat, welches schon bei der Behandlung der Gleichgewichtsgestalten einer der Schwere entzogenen Flüssigkeitsmasse (p. 1152), als von PLATEAU auf anderem Wege gefunden, erwähnt wurde. Ist q negativ, so gibt $\sqrt{-q}$ ein Maß für den Grad der Instabilität, indem $1/\sqrt{-q}$ die Zeit ist, nach welcher eine anfängliche Störung des betreffenden Typus auf ihren e-fachen Wert angewachsen ist. Nach der Berechnung von RAYLEIGH erreicht nun $-q$ im Falle $n = 0$ seinen größten Wert für $k^2 R_0^2 = 0{,}4858$ oder $\lambda = 4{,}508 \cdot 2 R_0$, also für Störungen von einer Wellenlänge, die rund dem $4^1/_2$ fachen Durchmesser des Zylinders gleich ist. Ein sich selbst überlassener, der Schwere entzogener langer Flüssigkeitszylinder wird sich demgemäß am leichtesten in Intervallen von dieser Länge zerteilen.

Dieses Ergebnis findet nun auch Anwendung auf den Vorgang der Auflösung von Flüssigkeitsstrahlen in Tropfen. Wenn nämlich an der kreisförmigen Ausflußöffnung, aus welcher ein Strahl unter Druck mit der Geschwindigkeit v horizontal austritt, durch Erschütterungen oder sonst irgendwie periodische Störungen der Strahlbegrenzung in Zeitintervallen T erzeugt werden, so entstehen auf dem Strahl Störungen von der Wellenlänge $\lambda = v \cdot T$. Ist diese $< 2 R_0 \pi$, so geben diese Störungen nur zu kleinen Schwingungen Anlaß, ist aber $\lambda > 2 R_0 \pi$, so führen sie zum Zerfallen des Strahls in Tropfen. Von gleichzeitig vorhandenen zufälligen Störungen werden nach dem oben Gesagten diejenigen sich am stärksten ausbilden und somit für das Zerfallen des Strahls maßgebend sein, für welche $\lambda = 4{,}5 \cdot 2 R_0$ ist. Das Auftreffen der einmal so gebildeten Tropfen in einem Auffangegefäße kann nun selbst Anlaß geben zu Erschütterungen der Ausflußöffnung von der entsprechenden Periode ($T = 4{,}5 \cdot 2 R_0/v$) und somit zu noch regelmäßigerer Zerteilung des Strahls, der dann einen musikalischen Ton erzeugt.[1] Teilt man der Gefäßwand, in der sich die Ausflußöffnung befindet, erzwungene Schwingungen — etwa durch eine Stimmgabel — mit, so tritt ein regelmäßiges Zerfallen des Strahls in der Tonhöhe entsprechende Intervalle ein, vorausgesetzt, daß die Tonhöhe nicht höher ist als die Quinte des Eigentons (da bei deren Überschreitung nach dem oben Gesagten die Schwingungen des Strahles stabil werden); dagegen darf der Ton nach SAVARTS Beobachtungen um mehr als eine Oktave (nach der Theorie beliebig viel) tiefer sein. Daraus, daß die Zerteilung des Strahls bei solchen künstlich erregten Schwingungen viel regelmäßiger stattfindet als die freiwillige Zerteilung, erklärt sich die Erscheinung, daß der in Tropfen aufgelöste Teil des Strahls, der sich für gewöhnlich beträchtlich nach den Seiten ausbreitet, bei Erregung eines musikalischen Tons sich eng zusammenzieht; denn jene Ausbreitung kommt daher, daß die in nicht ganz gleicher Weise sich abtrennenden, aufeinanderfolgenden Tropfen untereinander zusammenstoßen, wobei sie, durch eine dünne Luftschicht getrennt bleibend, voneinander abprallen und verschiedene Bahnen einschlagen.

Schwingungen, bei denen der Querschnitt nicht kreisförmig bleibt, und also n in (101) nicht 0 ist, können bei einem Strahl dadurch realisiert werden, daß

[1] F. SAVART, Mém. sur la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires en mince parois. (Ann. chim. phys. **53**. 337. 1833). Vgl. auch G. MAGNUS, POGG. Ann. **106**. 1. 1859; Lord RAYLEIGH, l. c. p. 87 und C. V. BOYS, Soap Bubbles, Lecture **3**.

man ihn aus einer nicht genau kreisförmigen Öffnung austreten läßt.[1] Wenn in diesen Fällen die Wellenlänge $\lambda = v\,T$ groß gegen den Durchmesser des Strahls, also $k\,R_0$ klein ist, so kann man $k^2 R_0^2$ neben n^2 vernachlässigen und den ersten Faktor in dem Ausdruck (101) durch den Näherungswert n ersetzen, so daß man für die Schwingungsdauer die Näherungsformel erhält:

$$T_n = 2\pi \sqrt{\frac{\sigma R_0^3}{\alpha(n^3 - n)}} \quad . \tag{102}$$

Diese Formel ist durch Beobachtungen der Wellenlängen auf Strahlen von gemessener Ausflußgeschwindigkeit von Lord RAYLEIGH (l. c.) für die Fälle $n = 2$ (elliptische Öffnung), $n = 3$ (abgerundet-dreieckige Öffnung) und $n = 4$ (quadratische Öffnung) geprüft worden, wobei sie sich in befriedigender Annäherung bestätigt fand. Bei dreieckigen und quadratischen Öffnungen treten allerdings außer der Grundschwingung vom Typus $n = 3$ bezw. $n = 4$ noch eine Reihe von Oberschwingungen ($n = 6, 9$ u. s. w. bezw. $n = 8, 12\ldots$) auf, indessen sind dieselben weniger ausgeprägt, so daß sie die Beobachtung der Wellenlänge der Grundschwingung nicht wesentlich beeinträchtigen.

In späteren Arbeiten behandelt Lord RAYLEIGH noch den Einfluß der inneren Reibung bei schwingenden Flüssigkeitsstrahlen[2], sowie die Schwingungen von Luftstrahlen in einer Flüssigkeit.[3] Für letztere ergibt sich die Wellenlänge größter Instabilität gleich dem 6,48 fachen Durchmesser.

7. Einfluß von Öl auf die Dämpfung der Wellen auf Wasseroberflächen. Oberflächenzähigkeit.

Die Dämpfung, d. h. Abnahme der Amplitude beim Fortschreiten der Kapillarwellen auf der Oberfläche von Wasser wird sehr stark gesteigert, wenn man etwas Öl auf die Oberfläche bringt, eine Erscheinung, auf welcher die von den Seeleuten schon lange in der Praxis angewandte Beruhigung (richtiger „Glättung") der Meereswellen durch Ausgießen von Öl beruht. Diese Erscheinung hängt ohne Zweifel mit dem in V, 7 besprochenen anomalen Verhalten von durch Fett u. s. w. verunreinigten Wasseroberflächen zusammen[4]; denn die Wirkung des Öls tritt nicht erst, wie man früher meinte, bei Bedeckung der Wasseroberfläche mit einer kohärenten sichtbaren Ölschicht, sondern schon bei Anwendung viel geringerer Mengen ein. Der anomale Zustand der Oberfläche besteht darin, daß jede Ausdehnung der Oberfläche eine Zunahme, jede Zusammenziehung eine Abnahme der Oberflächenspannung hervorruft (siehe p. 1189). Nun ist die Wellenbewegung von abwechselnden Dilatationen und Kontraktionen der Oberfläche begleitet; bei periodischen, geradlinigen, parallel der X-Achse fortschreitenden Wellen ist die Geschwindigkeit der Oberflächendilatation durch $\partial u/\partial x = \partial^2\psi/\partial x^2$ gegeben, wenn ψ das Geschwindigkeitspotential ist (s. oben, 4); da nun andererseits die Geschwindigkeit der vertikalen Bewegung $\partial\psi/\partial z$ ist, und sich bei einer periodischen Bewegung die Amplituden wie die Geschwindigkeiten verhalten, so folgt aus den Gleichungen (86) und (87'), daß die größte vorkommende Oberflächen-Dilatation (und -Kontraktion) gleich $2\pi\frac{h}{\lambda}$ ist, wo h die Höhe des Wellen-

[1] Die Form der aus verschieden gestalteten (dreieckigen, quadratischen u. s. w.) Öffnungen austretenden Strahlen ist zuerst von G. MAGNUS (POGG. Ann. **95.** 1. 1855) ausführlich beschrieben und von H. BUFF (POGG. Ann. **100.** 168. 1857) qualitativ durch die Wirkung der Kapillarität erklärt worden. — [2] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **34.** 145. 1892 (Sc. Papers **3.** 585). — [3] Lord RAYLEIGH, ibid. p. 177 (p. 594). — [4] O. REYNOLDS, Brit. Assoc. Rep. 1880 (Scient. Papers **1.** 409). — J. AITKEN, Proc. Roy. Soc. Edinb. **12.** 56. 1883. — Lord RAYLEIGH, Royal Instit. Lecture, March **28.** 7—8. 1890.

berges, λ die Wellenlänge bezeichnet.[1] Hieraus ist ersichtlich, daß die Flächendilatation an der Oberfläche selbst bei flachen Wellen noch sehr beträchtlich, z. B. bei Wellen, deren Höhe nur $^1/_{12}$ der Wellenlänge beträgt, noch größer als $^1/_3$ ist. Ist nun aber die Oberflächenschicht im anomalen Zustande, so wirkt ihr quasielastisches Verhalten, d. h. die Spannungszunahme bei Dilatation, die Spannungsabnahme bei Kontraktion, diesen Dilatationen und Kontraktionen entgegen und wird deren Zustandekommen, und somit die Bewegung parallel zur Oberfläche, wenigstens zum größten Teil verhindern, und zwar um so vollkommener, je kürzer die Wellen sind. Im Innern der Flüssigkeit wird aber schon in geringer Entfernung von der Oberfläche die dem Geschwindigkeitspotential ψ entsprechende Strömung nahezu wirklich stattfinden; die Folge davon ist eine starke Änderung der tangentialen Geschwindigkeitskomponente in der Richtung normal zur Oberfläche und somit starkes Inkrafttreten der inneren Flüssigkeitsreibung, also gesteigerte Dämpfung der Wellenbewegung.[2] Die Wirkung einer die Wasseroberfläche anomal machenden Verunreinigung auf die Wellenbewegung ist hiernach ganz ähnlich, wie die einer die Oberfläche bedeckenden, zwar biegsamen, aber nur wenig dehnbaren Membran. Nach vorstehender Erklärung ist zu erwarten, daß auch schon Verunreinigungen, die zu gering sind, um die Oberflächenspannung zu erniedrigen, die Wellendämpfung vermehren können, wenn nämlich die bei der Wellenbewegung vorkommende Oberflächenkontraktion ausreicht, um die betreffenden Oberflächenteile in den anomalen Zustand überzuführen; allerdings muß dann die Dämpfung kleiner sein, als wenn sich die ruhende Oberfläche schon im anomalen Zustand befindet, weil ja jetzt nur die Kontraktion, nicht die Dilatation der Oberfläche durch eine Änderung der Oberflächenspannung behindert wird. Mit dieser Folgerung stimmen die Resultate von vergleichenden Beobachtungen überein, welche A. POCKELS über die Wellendämpfung bei verschiedenem Grade der Verunreinigung bis zum Beginn des anomalen Zustandes angestellt hat.[3]

Das für die Wellendämpfung maßgebende Verhalten „anomaler" Wasseroberflächen enthält auch die Erklärung für die von PLATEAU[4] und MARANGONI[5] einer besonderen Oberflächenzähigkeit zugeschriebenen Erscheinungen, z. B. dafür, daß eine horizontale Magnetnadel, die nur mit ihrer Unterseite die Wasseroberfläche berührt, größere Schwingungsdauer und Dämpfung besitzt, als eine ganz untergetauchte.[6] In der Tat zeigen Flüssigkeiten, welche keine veränderliche Oberflächenspannung besitzen, diese Oberflächenzähigkeit nicht, während sie bei Quecksilber, welches ja mit Wasser die Eigentümlichkeit der anomal veränderlichen Oberflächenspannung teilt, ebenfalls schon von MARANGONI nachgewiesen ist.

VII. Begründung der Kapillaritätstheorie durch die Annahme von Kohäsionskräften.

1. Theorie von Laplace.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hat zuerst LAPLACE den der mittleren Krümmung proportionalen kapillaren Druck, der sich als Wirkung einer konstanten Oberflächenspannung deuten läßt (siehe II, 3), aus besonderen Anziehungskräften (Kohäsionskräften) zwischen den Flüssigkeitsteilchen abgeleitet, über welche er nur

[1] Da es nur auf das Verhältnis h/λ, nicht auf den Absolutwert von λ ankommt, so ist die betrachtete Wirkung der Oberflächenanomalie nicht notwendig auf Kapillarwellen beschränkt. — [2] Vgl. H. LAMB, Hydrodynamics, 3. ed. p. 570. Cambridge 1906. — [3] A. POCKELS, Nature **43**. 438. 1891. — [4] J. PLATEAU, Statique des liquides **2**. 261—296. — [5] C. MARANGONI, Nuov. Cim. (2) **5/6**. 239. 1870/71; (3) **3**. 50. 97. 192. 1878; Rivista Scient. **10**. 202. 1878. — [6] J PLATEAU, l c. — A. OBERBECK, WIED. Ann. **11**. 634. 1880. — Lord RAYLEIGH, R. Instit. Lecture 28. März 1890. p. 11.

die Annahme machte, daß sie in der Verbindungslinie wirken und mit der Entfernung weit schneller als die Gravitation abnehmen, derart, daß sie bereits in unmeßbar kleiner Entfernung unmerklich werden. Der Gang dieser Ableitung ist etwa folgender. Es wird zunächst die Wirkung einer Flüssigkeitskugel von endlichem Radius R auf eine Flüssigkeitssäule betrachtet, die außerhalb der Kugel, an deren Oberfläche beginnend, in radialer Richtung liegt, und deren Querschnitt gleich 1 gesetzt wird. Ist $\Phi(r)\,dm\,dm'$ die Kohäsionskraft zwischen zwei Massenelementen der Flüssigkeit in der gegenseitigen Entfernung r, so erfährt ein in der Entfernung x vom Kugelmittelpunkt liegendes Element dx der Säule (deren Achse zur X-Achse gewählt werde) seitens der ganzen Kugel die Wirkung

$$\sigma X\,dx = -\sigma^2 dx\int_0^R \varrho^2 d\varrho \int_0^\pi \sin\vartheta'\,d\vartheta' \int_0^{2\pi} \Phi(r)\cos(r,x)\,d\varphi' \quad ,$$

wo σ die Dichtigkeit, ϱ, ϑ', φ' die Polarkoordinaten eines Punktes P der Kugel bezeichnen (siehe Figur 416, p. 1210) und $r^2 = x^2 + \varrho^2 - 2x\varrho\cos\vartheta'$ ist. Führt man das negative Potential der Kohäsionskraft ein durch die Beziehung

(103) $$\Pi(r) = \int_r^\infty \Phi(r)\,dr \quad ,$$

(wobei über die additive Konstante des Potentials so verfügt ist, daß dasselbe im Unendlichen verschwindet), so kann man, da $\cos(r,x) = \partial r/\partial x$ ist, schreiben

$$X = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad ,$$

wo

$$V = -2\pi\sigma\int_0^R \varrho^2 d\varrho \int_0^\pi \Pi(r)\sin\vartheta'\,d\vartheta' \quad ,$$

oder auch, da $x\varrho\sin\vartheta'\,d\vartheta' = r\,dr$ und $r = x \pm \varrho$ für $\vartheta' = \pi$ bezw. $= 0$ ist,

$$V = -2\pi\sigma\int_0^R \frac{\varrho}{x}\,d\varrho \int_{x-\varrho}^{x+\varrho} \Pi(r)\,r\,dr \quad .$$

Setzt man nun

(104) $$\psi(r) = \int_r^\infty \Pi(r)\,r\,dr \quad ,$$

so hat, wenn $\Phi(r)$ mit wachsendem r hinreichend schnell gegen 0 konvergiert, auch $\Pi(r)$ und $\psi(r)$ diese Eigenschaft; dann verschwindet $\psi(x+\varrho)$ also auf alle Fälle, und es wird

$$V = -2\pi\sigma\int_0^R \psi(x-\varrho)\,\frac{\varrho\,d\varrho}{x} \quad .$$

Die gesamte Anziehung auf die Säule von $x = R$ bis $x = x_1$ ist nun

$$\Xi = -\int_R^{x_1} \sigma X\,dx = -[\sigma V]_R + [\sigma V]_{x_1} = \frac{2\pi\sigma^2}{R}\int_0^R \psi(R-\varrho)\varrho\,d\varrho - \frac{2\pi\sigma^2}{x_1}\int_0^R \psi(x_1-\varrho)\,\varrho\,d\varrho \ .$$

Das zweite Integral verschwindet infolge der obigen Eigenschaft von ψ, sobald nur $x_1 - R$, d. i. die Höhe der Säule, einen endlichen Wert hat; somit wird schließlich, wenn man noch $R - \varrho$ durch r ersetzt,

$$(105)\quad \Xi = -\sigma V_R = \frac{2\pi\sigma^2}{R}\int_0^R \psi(R-\varrho)\varrho\, d\varrho = \frac{2\pi\sigma^2}{R}\int_0^R \psi(r)(R-r)\,dr = K - \frac{H}{R} \quad ,$$

wo gesetzt ist:

$$(105')\qquad K = 2\pi\sigma^2\int_0^R \psi(r)\,dr \quad , \qquad H = 2\pi\sigma^2\int_0^R \psi(r)\,r\,dr \quad .$$

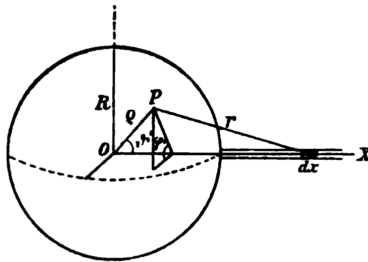
Die beiden hierin auftretenden Integrale sind, wenn R sehr groß ist gegen die Wirkungsweite der Kohäsionskraft Φ, infolge des Verhaltens von ψ unabhängig von R, d. h. sie haben denselben Wert, als wenn $R = \infty$ wäre. Demnach sind die obigen Größen K und H Konstanten für die betrachtete Flüssigkeit, welche definiert werden können durch:

$$(106)\qquad K = 2\pi\sigma^2\int_0^\infty \psi(r)\,dr = \sigma^2 K' \quad ,$$

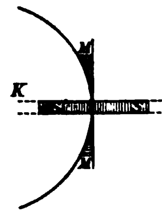
$$(107)\qquad H = 2\pi\sigma^2\int_0^\infty \psi(r)\,r\,dr = \sigma^2 H' \quad ,$$

woraus ersichtlich ist, daß H/K sehr klein, nämlich von der Größenordnung der Wirkungsweite der Kohäsionskraft sein muß.

Aus der durch (105) bestimmten Gesamtanziehung der Flüssigkeitskugel auf eine außerhalb der letzteren gedachte, auf ihrer Oberfläche ruhende Flüssigkeitssäule vom Querschnitt eins läßt sich nun leicht auf die Wirkung schließen, welche



Figur 416.



Figur 417.

eine innerhalb der Kugel liegende, von der Oberfläche bis zu irgend einer endlichen Tiefe x_1 reichende derartige Säule erfährt. Zunächst ergibt sich, daß für eine durch eine Ebene begrenzte Flüssigkeit, wo sich Ξ auf K reduziert, jene beiden Wirkungen gleich sein müssen; denn nach Erfüllung des Außenraumes mit der gleichen Flüssigkeit muß die zuvor betrachtete Säule im Gleichgewicht sein, da sie dann ganz von der Flüssigkeit umgeben ist. Die Anziehung der Kugel auf die im Innern liegende Säule S' ist also $= K$ vermindert um die Wirkung der am Halbraum fehlenden Flüssigkeitsmasse; von dieser kommt aber nur der Teil in Betracht, der den Zwischenraum zwischen der Kugel und ihrer Tangentialebene bis zu sehr geringer Entfernung vom Berührungspunkte erfüllt (M in Figur 417), und diese sehr dünne, längs der Tangentialebene ausgebreitete Schicht übt (immer unter der Voraussetzung, daß R sehr groß ist gegen die Wirkungsweite[1]) auf die Säule S' eine absolut gleiche, aber entgegengesetzt gerichtete Kraft aus, wie auf deren Spiegelbild S; letztere Wirkung ist aber zufolge der Berechnung von Ξ eine nach dem Kugelzentrum hin gerichtete Anziehung vom Betrage H/R. Also würde M die Säule S' mit dieser Kraft nach der Oberfläche hinziehen, und es ist die gesamte von der Kugel auf S' nach innen ausgeübte Kraft

[1] Über die Berechnung in dem Falle, daß R mit der Wirkungsweite der Kohäsionskräfte vergleichbar ist, vgl. Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) 30. 296. 1890.

(108) $$\Xi' = K + \frac{H}{R} \quad .$$

Dies ist also der **Druck**, den die Oberflächenschicht einer kugelförmigen Flüssigkeitsmasse infolge der Kohäsionskräfte auf das Innere der Flüssigkeit ausübt. Offenbar kann derselbe nur von der Gestalt der Flüssigkeitsoberfläche in nächster Umgebung der betrachteten Stelle abhängen; obiger Wert gilt also auch für eine sonst beliebig gestaltete Flüssigkeitsmasse, sofern nur die Krümmung ihrer Oberfläche an der betrachteten Stelle einer Kugel vom Radius R entspricht. Den Übergang zu dem Fall beliebiger Krümmung macht nun LAPLACE in der Weise, daß er den Meniskus M durch Ebenen, die durch die Flächennormale gehen, in Sektoren zerlegt und deren Wirkungen addiert. Ein solcher Sektor vom Winkel $d\varphi$ liefert den Beitrag $H\frac{d\varphi}{2\pi}\cdot\frac{1}{R}$, wo R der Krümmungsradius der ihn begrenzenden Normalschnitte der Oberfläche ist; für diesen gilt, wenn R_1, R_2 deren Hauptkrümmungsradien sind,

$$\frac{1}{R} = \frac{\cos^2\varphi}{R_1} + \frac{\sin^2\varphi}{R_2} \quad ,$$

und somit erhält man für die Gesamtanziehung des Meniskus:

$$\frac{1}{2\pi} H \int_0^{2\pi} \left(\frac{\cos^2\varphi}{R_1} + \frac{\sin^2\varphi}{R_2}\right) d\varphi = \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad .$$

Somit ist der Oberflächendruck allgemein:

(109) $$p - p^0 = K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad .$$

Hiervon kommt aber nur der von der Krümmung abhängige Teil für die beobachtbaren Kapillarerscheinungen zur Geltung[1]; er entspricht dem in II, 3 aus der Annahme einer konstanten Oberflächenspannung abgeleiteten Kapillardruck $\alpha(1/R_1 + 1/R_2)$, die LAPLACEsche Konstante H also der doppelten Oberflächenspannung. Dem konstanten Anteil K, den man „inneren Druck" oder „Kohäsionsdruck" nennt, halten die elastischen Kräfte der Flüssigkeitsteilchen — oder nach der kinetischen Auffassung der von ihren Stößen herrührende Druck — das Gleichgewicht.[2] Bemerkbar werden kann er nur bei Vorgängen, die, wie z. B. die Verdampfung, mit **Volumänderung** verbunden sind (wie aus der im folgenden Abschnitt abzuleitenden Bedeutung von K als Faktor eines dem Volum proportionalen Energieinhalts der Flüssigkeit unmittelbar hervorgeht). Nach der Theorie von VAN DER WAALS ist K/σ^2 die Konstante a der allgemeinen Zustandsgleichung, die sowohl für den gasförmigen, als für den flüssigen Aggregatzustand gelten soll.[3] Diese Konstante a nun läßt sich aus dem „kritischen Druck" und „kritischen Volum" berechnen[3], so daß man, die Gültigkeit der VAN DER WAALSschen Theorie vorausgesetzt, auf diesem Wege zu einer Bestimmung der Größe K gelangen kann, die wenigstens die Größenordnung richtig ergeben dürfte. VAN DER WAALS[4] findet so z. B. folgende für 0° C gültige Werte:

[1] LAPLACE gelangt zu der allgemeinen Gleichung (12) bezw. (13) (p. 7) der freien Oberfläche, indem er die Gleichgewichtsbedingung für einen Kanal aufstellt, den man sich in der Flüssigkeit von einer Stelle der Oberfläche zu einer anderen gelegt denkt; dabei fällt das für beide Enden des Kanals stets übereinstimmende Glied K in dem von den Kohäsionskräften herrührenden Drucke in der Tat fort. — In seiner zweiten Abhandlung (Supplément) leitet L. jene Gleichung aus der Bedingung ab, daß die Resultierende aus der auf ein Teilchen an der Oberfläche wirkenden Kohäsionskraft und Schwere senkrecht zur Oberfläche stehen muß. — [2] Über die Bedeutung von K vgl. besonders Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **30**. 287. 1890. — [3] Vgl. dies Handbuch **3**. 653. 856. — [4] J. D. VAN DER WAALS, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Übers. von ROTH. Leipzig 1881. p. 107. 165.

für Wasser . . .	$K = 10500$ Atm.	für Schwefelkohlenstoff	$K = 2900$ Atm.
„ Äthyläther . .	1480 „	„ Schweflige Säure	3060 „
„ Äthylalkohol	2100—2400 „	„ Kohlensäure .	2820 „

Aus diesen Zahlen und den Werten der Oberflächenspannung $\alpha = \frac{1}{2} H$ ergibt sich der Quotient H/K für Wasser = $1,5 \cdot 10^{-7}$ mm, für Äther = $2,9 \cdot 10^{-7}$ mm. Diese Zahlen sind deshalb von besonderem Interesse, weil nach der LAPLACEschen Theorie H/K von der Größenordnung der Wirkungsweite der Kohäsionskräfte sein muß, wie aus den Definitionsgleichungen (106) und (107) von K und H hervorgeht[1] (vgl. p. 1210).

LAPLACE hat seine Theorie nur für den Fall einer an den leeren Raum (bezw. Dampf- oder Luftraum) grenzenden Flüssigkeit durchgeführt. Bezüglich der Größe K folgt aber unmittelbar aus ihrer Ableitung, daß sie ganz unabhängig davon ist, ob die Flüssigkeit an Luft oder an eine andere Flüssigkeit grenzt.[2] Dies gilt hingegen natürlich nicht für die Größen H, und zwischen ihren Werten H_{12}, H_{23}, H_{13} für die Grenzflächen dreier Flüssigkeiten braucht nicht notwendig eine gesetzmäßige Beziehung zu bestehen. Allerdings ergibt sich eine solche, wenn man über die Kohäsionskraft zwischen zwei Flüssigkeitsteilchen die Annahme macht, daß ihr auf die Masseneinheit bezogenes Wirkungsgesetz (also die Funktion Φ) von deren chemischen Natur unabhängig sei; dann werden nämlich[3] H_{12}, H_{23}, H_{13} proportional mit $(\sigma_1 - \sigma_2)^2$, $(\sigma_2 - \sigma_3)^2$, $(\sigma_1 - \sigma_3)^2$, woraus folgt[3]:

$$\sqrt{H_{13}} = \sqrt{H_{12}} + \sqrt{H_{23}} \quad , \tag{110}$$

und wenn die dritte Flüssigkeit Luft ist:

$$\sqrt{H_1} = \sqrt{H_{12}} + \sqrt{H_2} \quad ,$$

somit

$$H_{12} = H_1 - H_2 - 2\sqrt{H_2}\sqrt{H_{12}} < H_1 - H_2 \quad . \tag{111}$$

Nun wird zwar die letztere Ungleichung, welche nach dem p. 1130 u. 1198 ausgesprochenen Satz aussagt, daß sich von je zwei Flüssigkeiten stets die eine auf der anderen ausbreiten müßte, durch fast alle Beobachtungen bestätigt (vgl. VI, 3), aber die Gleichung (110) und die ihr zugrunde liegende Beziehung der H zu den

---

[1] Am besten ist dies aus folgender Deutung der Größen H und K ersichtlich. $2\pi \int_z^\infty \psi(z)\,dz = \Theta(z)$ bedeutet die auf die Flächeneinheit bezogene Anziehung zwischen zwei dicken Flüssigkeitsschichten von der Dichte 1, die durch eine planparallele Luftschicht von der Dicke z voneinander getrennt sind. K' ist $= \Theta(0)$, d. h. gleich dieser Anziehung bei unmittelbarer Berührung der beiden Schichten. Dagegen ist H' die Arbeit, welche pro Flächeneinheit der Trennungsfläche zu leisten ist, um die beiden Schichten zu trennen und bis außerhalb ihrer gegenseitigen Wirkungsweite voneinander zu entfernen. In der Tat ist diese Arbeit $= \int_0^\infty \Theta(z)\,dz$, wofür man durch partielle Integration schreiben kann: $\Big[z \cdot \Theta(z)\Big]_0^\infty - \int_0^\infty z \frac{d\Theta}{dz} dz$, oder, da $z \cdot \Theta(z)$ sowohl für $z = \infty$ als für $z = 0$ verschwindet, $+ 2\pi \int_0^\infty z\psi(z)dz$, d. i. nach (107) H'. Da nun jene ganze Arbeit auf eine der Wirkungsweite der Kohäsionskraft gleiche Strecke entfällt, so erhellt das oben über H/K Gesagte. — [2] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **16**. 309. 1883; (5) **30**. 464. 1890. — [3] Denn die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (1), die umgeben ist von einer Flüssigkeit (2), muß dann dieselbe sein, wie diejenige einer Flüssigkeit von der Dichte $(\sigma_1 - \sigma_2)$ gegen den leeren Raum, wie aus der LAPLACEschen Ableitung (p. 1209) leicht ersichtlich ist; folglich ist nach (107) $H_{12} = H'(\sigma_1 - \sigma_2)^2$.

Dichten der Flüssigkeiten stehen mit der Erfahrung durchaus im Widerspruch, so daß man also jedenfalls nicht annehmen darf, daß das Wirkungsgesetz der Kohäsionskräfte für verschiedenartige Flüssigkeiten dasselbe sei.

Gegen die LAPLACEsche Theorie erhob POISSON den Einwand, daß nicht, wie LAPLACE bei seiner Rechnung voraussetzt, die Dichte der Flüssigkeit bis zu ihrer Oberfläche hin konstant sein könne.[1] Er entwickelte die Theorie unter Zulassung kontinuierlicher Dichteänderung, wodurch aber nicht die Form der Grundgleichung der Kapillarität modifiziert wird, sondern nur der Zusammenhang der Konstanten K und H mit dem Gesetz der Kohäsionskräfte. (Über neuere Theorien, welche kontinuierliche Dichteänderung in der Oberflächenschicht voraussetzen, vgl. weiter unten.) Es sei hier erwähnt, daß Versuche, die Dichteänderung in der sehr dünnen Grenzschicht von Flüssigkeiten experimentell zu bestimmen, keine sicheren Resultate ergeben haben. WILHELMY glaubte aus seinen Bestimmungen von Kapillaritätskonstanten mittels vertikal eintauchender Platten (siehe IV, 2) auf eine erhebliche Verdichtung der Flüssigkeiten an der Grenze gegen feste Körper schließen zu müssen[2]; doch wurde diese Deutung der gefundenen Abweichungen durch andere Versuche widerlegt, die zeigten, daß man bei der hydrostatischen Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gipsplatten nach wiederholter Spaltung oder von Glas nach Ausblasen zu dünnen Häutchen keine Änderung findet.[3] V. MONTI[4] hat untersucht, ob bei Herstellung einer Emulsion einer Flüssigkeit in einer anderen, wobei ja deren gemeinsame Grenzfläche außerordentlich stark vergrößert werden kann, eine Änderung des Gesamtvolums stattfindet, und hat für Wasser und Öl in der Tat eine geringe Zunahme desselben gefunden, was auf Grenzschichten von verminderter Dichte schließen lassen würde, falls hier chemische Einwirkung oder Lösung gänzlich ausgeschlossen wäre.

2. Theorie von Gauss.

Während LAPLACE den von den Kohäsionskräften herrührenden Druck berechnete und daraus die Gleichung der kapillaren Oberfläche mittels des Prinzips des hydrostatischen Gleichgewichts in Kanälen ableitete (siehe oben), ging GAUSS in seiner in der Einleitung (p. 2) zitierten Untersuchung von der Berechnung der potentiellen Energie aus und gewann die Gleichgewichtsbedingungen (Gleichung der freien Oberfläche und Randwinkelgesetz) daraus nach dem Prinzip, daß die gesamte potentielle Energie im Gleichgewichtsfall ein Minimum (unter der Nebenbedingung konstanten Volums) sein muß. Diesen zweiten Teil des Problems haben wir (in vereinfachter Weise) schon in II, 3 behandelt; es erübrigt hier demnach nur noch zu zeigen, wieso der bei konstant vorausgesetztem Volum noch veränderliche Teil der potentiellen Energie der Kohäsionskräfte einer Flüssigkeit sich der Oberflächengröße proportional ergibt.

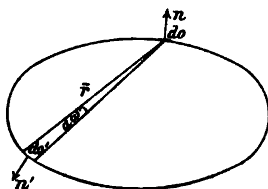
Bezeichnet wieder $\Pi(r)$ das negative Potential der Kohäsionskraft [gemäß Gleichung (103)], so ist die gesamte von der Kohäsion herrührende potentielle Energie der Flüssigkeit (bei der Festsetzung, daß sie null werden soll, wenn man die ganze Masse in unendlich weit auseinander liegende Teilchen aufgelöst denkt) gegeben durch

$$E = -\tfrac{1}{2}\sigma^2 \int\int \Pi(r)\, dv\, dv' \quad , \tag{112}$$

[1] S. D. POISSON, Nouv. théorie de l'act. capill. Bemerkungen dazu veröffentlichten MINDING, DOVES Rep. d. Phys. **5**. J. STAHL, POGG. Ann. **139**. 239. 1870. B. WEINSTEIN, WIED. Ann. **27**. 544. 1886. Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **33**. 209. 1892. — [2] L. WILHELMY, POGG. Ann. **119**. 177. 1863; **122**. 1. 1864. — [3] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **3**. 321. 1878. — A. SCHLEIERMACHER, ibid. **8**. 52. 1879. — [4] V. MONTI, Atti R. Ac. Torino **31**. 150. 1895.

wo die beiden Integrationen unabhängig voneinander über das ganze Flüssigkeitsvolumen zu erstrecken sind. Weil hierbei jede Kombination von zwei Volumelementen dv, dv' zweimal vorkommt, während sie doch in Wirklichkeit, um E zu erhalten, nur einmal genommen werden muß, ist vor dem Doppelintegral der Faktor $^1/_2$ hinzugefügt.

Das obige doppelte Raumintegral läßt sich nun nach Aussonderung je eines dem Volum und der Oberfläche proportionalen Gliedes in ein doppeltes Oberflächenintegral transformieren.[1] Um zunächst die Integration in Bezug auf v' auszuführen, zerschneide man das ganze Flüssigkeitsvolum durch Kegel von unendlich kleinen Öffnungswinkeln $d\omega'$, deren Spitzen sämtlich in einem Punkte des festgehaltenen Volumelementes dv liegen, und durch konzentrische Kugelflächen um diesen Punkt in Volumelemente $dv' = r'^2 dr' d\omega'$. Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß jeder von diesen Kegeln die Oberfläche nur einmal treffe (der allgemeine Fall führt zu demselben Resultat). Berücksichtigt man, daß zwischen der Kegelöffnung $d\omega'$ und dem ausgeschnittenen Oberflächenelement do' die Relation besteht



Figur 418.

$$d\omega' = \frac{\cos(n', r')}{r'^2} do' \quad ,$$

wo n' die äußere Normale auf do' bezeichnet, und führt man die neue Funktion

$$(113) \qquad \chi(r) = \int_r^\infty r^2 \Pi(r)\, dr \quad ,$$

ein, so wird (wenn man die auf die Oberfläche bezüglichen Größen durch $^-$ kennzeichnet):

$$\int \psi(r')\, dv' = \int d\omega' \int_0^{\bar{r}} r'^2 \Pi(r')\, dr' = \int d\omega' \left(\chi(0) - \chi(\bar{r}')\right)$$
$$= \chi(0) \int d\omega' - \int \bar{\chi} \frac{\cos(n', r')}{r'^2} do' \quad ,$$

oder, da die Summation über alle Kegelöffnungen 4π gibt,

$$4\pi\chi(0) - \int \bar{\chi} \frac{\cos(n', r')}{r'^2} do' \quad ;$$

somit

$$(114) \qquad \int dv \int \Pi\, dv' = 4\pi\chi(0)\, V - \int dv \int \bar{\chi} \frac{\cos(n', r')}{r'^2} do' \quad ,$$

wo V das Gesamtvolum bezeichnet.

In dem rechts stehenden Doppelintegrale kann man nun die Reihenfolge der Integrationen umkehren und, um diejenige über dv auszuführen, das Volum in analoger Weise, wie oben, in Elemente $r^2 dr d\omega$ zerschneiden, wobei aber die Kegel jetzt von einem Punkte des festen Oberflächenelementes do' aus zu konstruieren sind. Dann erhält man (indem man jetzt r statt r' schreibt):

---

[1] Diese Transformation läßt sich auch mittels zweimaliger Anwendung des GREENschen Satzes ausführen, wie in dem Artikel „Kapillarität" der Enzyklopädie d. math. Wissenschaften (Bd. V, Nr. 9) von H. MINKOWSKI dargelegt ist.

$$\int dv \int \bar{\chi} \frac{\cos(n',r)}{r^2} do' = \int do' \int \cos(n',r)\, d\omega \int_0^{\bar{r}} \chi(r)\, dr$$

$$= \int do' \int \cos(n',r) \left(\vartheta(0) - \vartheta(\bar{r})\right) d\omega \quad ,$$

wo $\vartheta(r)$ definiert ist durch

(115) $$\vartheta(r) = \int_r^\infty \chi(r)\, dr \quad .$$

Nun ist $\int d\omega \cdot \cos(n',r)$ die Projektion des von den sämtlichen Kegeln $d\omega$, die von do' aus konstruiert wurden, aus der Kugelfläche vom Radius 1 ausgeschnittenen Stückes auf die Tangentialebene an do'; d. i. aber π, falls die Oberfläche o' keine Singularitäten besitzt. Also erhält man bei obiger Integration zunächst ein konstantes Glied:

(116) $$\int \pi \vartheta(0)\, do' = \pi \vartheta(0) \cdot O \quad ,$$

wo O die Gesamtoberfläche bedeutet, und dann bleibt noch übrig

(117) $$-\int do' \int \cos(n'r) \cdot \frac{do \cdot \cos(n,r)}{\bar{r}^2} \vartheta(\bar{r}) = -\int\int \frac{\cos(n',r)\cos(n,r)}{\bar{r}^2} \vartheta(\bar{r})\, do\, do'$$

(wo unter (n,r) und (n',r) die spitzen Winkel zwischen der Verbindungslinie r und den Flächennormalen in do und do' verstanden sind). Man kann hierin auch wieder $do' \cos(n'r)/\bar{r}^2 = d\omega'$ einführen und das Doppelintegral schreiben:

(117') $$-\int do \int \bar{\vartheta} \cos(n,r)\, d\omega'$$

Wenn nun von der Funktion Φ ein so schnelles Konvergieren gegen 0 mit wachsendem r vorausgesetzt wird, daß auch Π, χ, ϑ merkliche Werte erst annehmen für Werte von r, die kleiner sind als eine sehr kleine Länge l (der „Wirkungsradius" der Kohäsionskräfte), so können zu dem vorstehenden Doppeloberflächenintegral nur die Kombinationen solcher Flächenelemente merkliche Beiträge liefern, deren gegenseitige Entfernung r klein von der Ordnung l ist; für diese ist dann aber wieder $\cos(n,r)$ sehr klein (nämlich annähernd $= r/2R$, wenn R der Krümmungsradius desjenigen Normalschnitts der Oberfläche ist, der durch r geht), und die nähere Untersuchung zeigt, daß demzufolge unter den gemachten Voraussetzungen[1] das doppelte Oberflächenintegral als verschwindend angesehen werden kann.

Man erhält demnach schließlich aus (112), (114), (116):

(118) $$E = -2\pi\sigma^2\chi(0) \cdot V + \tfrac{1}{2}\pi\sigma^2\vartheta(0) \cdot O$$

mit der durch (103), (113), (115) festgelegten Bedeutung der Konstanten $\chi(0)$ und $\vartheta(0)$, oder

(118') $$E = -K \cdot V + \tfrac{1}{2} H \cdot O \quad ,$$

wo K und H zwei nur von dem Wirkungsgesetz der Kohäsionskräfte abhängige

[1] Es ist hierzu notwendig, daß $\vartheta(r)$ mindestens wie $1/r^3$, somit $\Phi(r)$ mindestens wie $1/r^8$ mit wachsendem r abnimmt.

Konstanten sind. Dieselben entsprechen genau den LAPLACEschen Größen K und H [1], denn in dem negativen, dem Volumen proportionalen Gliede der potentiellen Energie bedeutet der Faktor von V einen in der Flüssigkeit herrschenden Druck, und in dem der Oberfläche O proportionalen Gliede hat der Faktor von O, wie in II, 2 erörtert, die Bedeutung der Oberflächenspannung. Zugleich erkennt man jetzt unmittelbar, daß nur solche Erscheinungen von K abhängen können, bei denen sich das Volumen V der Flüssigkeit ändert.

In der vorstehenden Betrachtung war eine isolierte, ringsum an den leeren Raum grenzende Flüssigkeitsmasse vorausgesetzt. GAUSS behandelt aber in analoger Weise auch den Fall, daß die Flüssigkeit mit Teilen ihrer Oberfläche an andere Flüssigkeiten oder starre Körper grenzt. Wir wollen annehmen, die bisher betrachtete Flüssigkeit (1) grenze mit einem Teil O_{12} ihrer Oberfläche an ein anderes Medium (2). Dann müssen in E, um die potentielle Energie des ganzen Systems zu erhalten, zunächst die zu (118) analogen, für das zweite Medium gebildeten Glieder hinzugefügt werden, außerdem aber die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Teilen von (1) und (2). Bezeichnen wir mit $\Phi_{12}(r)$ das Kraftgesetz dieser Adhäsionskräfte und mit Π_{12}, χ_{12}, ϑ_{12} die nach (103), (113), (115) daraus abgeleiteten Funktionen, so ist die Energie der Adhäsionskräfte:

$$E_{12} = -\sigma_1 \sigma_2 \int\int \Pi_{12}\, dv_1\, dv_2 \quad .$$

Der Faktor $1/2$ tritt hier nicht auf, weil bei der einmal über das Volumen des Mediums (1), zweitens über dasjenige von (2) erstreckten Integration jede Kombination zweier Volumenelemente dv_1, dv_2 von selbst nur einmal vorkommt.

Die Umformung vorstehenden sechsfachen Integrals ist nun ganz entsprechend auszuführen, wie oben dargelegt ist. Dabei besteht aber der Unterschied, daß bei der ersten Integration nach r (bei festgehaltenem dv_1) die untere Grenze nicht 0 ist, und folglich in der zu (114) analogen Gleichung das Glied mit dem Faktor $\chi(0)$ fehlt. Ferner ist bei Ausführung der zweiten Raumintegration die untere Grenze des Integrals ϑ nur für diejenigen Oberflächenelemente von (1) null, welche der Grenzfläche gegen (2) angehören, so daß $\vartheta(0)$ nur O_{12} als Faktor bekommt. Außerdem wird aber das Vorzeichen dieses Gliedes entgegengesetzt, weil n' die äußere Normale in bezug auf den Raum (2) bedeutet, und daher bei der Integration über den Raum (1) $\int d\omega \cos(n', r) = -\pi$ wird. Das über alle Kombinationen je zweier Oberflächenelemente von (1) und (2) erstreckte, zu (117) analoge Doppelintegral verschwindet wieder aus demselben Grunde, wie früher. Also resultiert schließlich

[1] Dies ergibt sich auch direkt analytisch wie folgt: 1. Es ist: $\chi(0) = \int_0^\infty \Pi r^2 dr$, oder, da nach (104) $\Pi\, dr = -\frac{d\psi}{r}$ ist, $\chi(0) = -\int_0^\infty r \cdot d\psi = \Big[r\psi\Big]_0^\infty + \int_0^\infty \psi\, dr = \int_0^\infty \psi\, dr$, d. i. nach (106) das LAPLACEsche K dividiert durch $2\pi\sigma^2$. — Zweitens ist $\vartheta(0) = \int_0^\infty \chi\, dr = \int_0^\infty dr \int_r^\infty r^2 \Pi\, dr = -\int_0^\infty dr \int_r^\infty r\, d\psi = \int_0^\infty \psi r\, dr + \int_0^\infty dr \int_r^\infty \psi\, dr$; das Doppelintegral kann man umformen in $\Big[r \int_r^\infty \psi\, dr\Big]_0^\infty + \int_0^\infty \psi r\, dr$, und das Produkt in der [ ] verschwindet für beide Grenzen; also wird $\vartheta(0) = 2\int_0^\infty \psi r\, dr$, oder nach (107) $= H/\pi\sigma^2$.

(119) $$E_{12} = -\pi\sigma_1\sigma_2\vartheta_{12}(0)\,O_{12} = -G_{12}\,O_{12} \quad ,$$

und die Gesamtenergie wird:

(120) $$\varepsilon = -K_1 V_1 - K_2 V_2 + \tfrac{1}{2}H_1\,O_1^0 + \tfrac{1}{2}H_2\,O_2^0 + (\tfrac{1}{2}H_1 + \tfrac{1}{2}H_2 - G_{12})\,O_{12} \;,$$

wo O_1^0, O_2^0 die nicht gemeinsamen (sondern an den leeren Raum grenzenden) Oberflächenteile der beiden Medien bedeuten. Hieraus ist ersichtlich, daß

(121) $$\alpha_{12} = \tfrac{1}{2}H_1 + \tfrac{1}{2}H_2 - G_{12}$$

die Grenzflächenspannung für die beiden Medien (1), (2) ist, welche wir oben (p. 1212) mit $\frac{1}{2}H_{12}$ bezeichnet haben. Ist das Kraftgesetz Φ_{12} mit Φ_1 und Φ_2 identisch, so wird $\vartheta_{12} = \vartheta_1 = \vartheta_2$, $H_1 = \sigma_1^2 H'$, $H_2 = \sigma_2^2 H'$, $G_{12} = \sigma_1\sigma_2 H'$, und somit

(122) $$H_{12} = (\sigma_1 - \sigma_2)^2 H' \quad ,$$

in Übereinstimmung mit dem p. 1212 erwähnten Resultat der LAPLACEschen Theorie.

3. Anwendung der Gaussschen Theorie auf sehr dünne Lamellen.

Die Ausdrücke (118) bezw. (120) bedürfen einer Ergänzung, wenn endliche Teile der Grenzfläche einander so nahe liegen, daß ihr gegenseitiger Abstand von der Größenordnung der Wirkungsweite l der Kohäsions- bezw. Adhäsionskraft ist; denn in diesem Falle kann das Doppeloberflächenintegral (117) nicht vernachlässigt werden. Wir wollen als einfachstes Beispiel den Fall betrachten, daß die Flüssigkeit eine sehr dünne Lamelle von konstanter Dicke ϱ bildet. Die Krümmungsradien ihrer Begrenzungsflächen sollen als außerordentlich groß gegen l vorausgesetzt werden; dann kann derjenige Teil der Oberfläche, welcher zu dem für irgend eine Stelle do gebildeten Integral $\int \bar{\vartheta}\cos(n,r)\,d\omega'$ einen merklichen Beitrag liefert, als eben behandelt werden, das Resultat ist also überhaupt von der Krümmung unabhängig, und wir können bei der Berechnung somit ohne Beschränkung die ganze Lamelle von vornherein als eben voraussetzen. Dann ist zunächst klar, daß zu dem mit do multiplizierten Integral $\int \bar{\vartheta}\cos(n,r)\,d\omega'$ nur diejenige Begrenzungsfläche O' der Lamelle beiträgt, welcher das Element do nicht angehört; denn für die Kombination von do mit irgend einem auf derselben Lamellenseite liegenden anderen Oberflächenelement liegt r in der Oberfläche und ist daher $\cos(n,r) = 0$. Jene Fläche O' werde nun durch von do aus konstruierte koaxiale Kegel, die sämtlich das in do auf der Oberfläche errichtete Lot zur Achse haben, in konzentrische Kreisringe zerschnitten; dann ist für einen solchen Ring der körperliche Winkel $d\omega' = 2\pi\sin\gamma\,d\gamma$, wo $\gamma = \sphericalangle(r,n') = \sphericalangle(r,n)$ ist, also

$$\int \bar{\vartheta}\cos(n,r)\,d\omega' = 2\pi\int_0^{\pi/2}\vartheta(r)\sin\gamma\cos\gamma\,d\gamma$$

oder, wenn man berücksichtigt, daß

$$\cos\gamma = \frac{\varrho}{r} \quad ,$$

und r als Integrationsvariabele einführt:

$$\int \vartheta\cos(n,r)\,d\omega' = 2\pi\varrho^2\int_\varrho^\infty \frac{\vartheta(r)}{r^3}\,dr \quad .$$

Durch zweimalige partielle Integration und Berücksichtigung der Definitions-

gleichungen (104), (113) und (115) für $\psi(r), \chi(r)$ und $\vartheta(r)$ kann man dies auch schreiben:

$$\pi\left\{\vartheta(\varrho)+\varrho^2\int_\varrho^\infty\frac{d\vartheta}{dr}\,\frac{dr}{r^2}\right\}=\pi\left\{\vartheta(\varrho)-\varrho^2\int_\varrho^\infty\frac{\chi(r)}{r^2}\,dr\right\}=\pi\{\vartheta(\varrho)-\varrho\,\chi(\varrho)+\varrho^2\psi(\varrho)\} \quad .$$

Bei der Integration über do, die in (117′) noch auszuführen ist, ist dieser Ausdruck als Funktion von ϱ konstant. Somit kommt zu (116) hinzu:

$$-\pi\left(\vartheta(\varrho)-\varrho\,\chi(\varrho)+\varrho^2\psi(\varrho)\right)\cdot O \quad ,$$

und der ganze der Oberflächengröße proportionale Anteil der potentiellen Energie[1] wird jetzt:

(123) $$E_o=\tfrac{1}{2}\pi\sigma^2\left(\vartheta(0)-\vartheta(\varrho)+\varrho\,\chi(\varrho)-\varrho^2\psi(\varrho)\right)\cdot O=f(\varrho)\cdot O \quad ,$$

wo man den Faktor $f(\varrho)$ mit Berücksichtigung der Bedeutung von ϑ und χ auch auf die Form bringen kann

(123′) $$f(\varrho)=\pi\sigma^2\left\{\int_0^\varrho\psi(r)\,r\,dr+\varrho\,\chi(\varrho)-\varrho^2\,\psi(\varrho)\right\}$$

oder

(123″) $$\pi\sigma^2\int_0^\varrho dr\int_\varrho^\infty\psi(r)\,dr \quad .$$

Ist die aus Flüssigkeit (1) bestehende Lamelle in eine andere Flüssigkeit (2) eingelagert, so erhält man ebenso, indem man noch, wie p. 1216, die potentielle Energie der Adhäsionskräfte mit berücksichtigt,

$$E_{12}=f(\varrho)\cdot O_{12} \quad ,$$

wo

(124) $$f(\varrho)=\pi\left\{\sigma_1^2\int_0^\varrho dr\int_\varrho^\infty\psi_1\,dr-2\,\sigma_1\,\sigma_2\int_0^\varrho dr\int_\varrho^\infty\psi_{12}\,dr+\sigma_2^2\int_0^\varrho dr\int_\varrho^\infty\psi_2\,dr\right\} \quad ,$$

und der gleiche Ausdruck gilt, wenn die Flüssigkeit (2) die Lamelle von der Dicke ϱ bildet und von der Flüssigkeit (1) umgeben ist.[2]

Hier bedeutet nun der Faktor von O nicht, wie in (118), die Oberflächen- (bezw. Grenzflächen)Spannung. Denn letztere ist allgemein durch $\partial E_o/\partial O$ gegeben, und hier ist die Differentiation auch auf den Faktor f zu erstrecken, da sich bei einer Änderung von O, also bei Ausdehnung oder Zusammenziehung der Lamelle, auch deren Dicke ϱ ändert. Wird das Volumen der Flüssigkeit wieder als konstant vorausgesetzt, so besteht die Beziehung $\varrho\,dO+O\,d\varrho=0$ und somit

$$O\frac{\partial f}{\partial O}=O\frac{\partial f}{\partial\varrho}\,\frac{d\varrho}{dO}=-\varrho\frac{df}{d\varrho} \quad ,$$

folglich ist die Oberflächenspannung

(125) $$\alpha=f(\varrho)-\varrho f'(\varrho)=F(\varrho) \quad ,$$

wo $f(\varrho)$ die durch (123) bezw. (124) gegebene Funktion der Lamellendicke und $f'(\varrho)$ deren Derivierte ist. Solange $F(\varrho)$ positiv ist, wird die Lamelle (bei Vernachlässigung der Schwere) allerdings nach wie vor nur dann im Gleichgewicht sein,

---

[1] Eigentlich der freien Energie (vgl. p. 1123). — [2] F. G. DONNAN, Ztschr. f. physikal. Chem. 46. 197. 1903, wo der obige Ausdruck auf anderem Wege abgeleitet wird.

wenn sie eine Minimalfläche bildet. Aber es ist jetzt noch ein anderer Gleichgewichtsfall möglich, nämlich derjenige, wobei die Bedingung

$$\delta E_O = f \delta O + O \frac{\partial f}{\partial O} \delta O = 0$$

statt durch $\delta O = 0$ erfüllt wird durch

(126) $$f + O \frac{\partial f}{\partial O} = F(\varrho) = 0 \quad ,$$

d. h. also dadurch, daß die Lamelle eine Dicke besitzt, für welche die Oberflächenspannung null ist. Gesetzt, daß eine solche Dicke ϱ_0 existiert, so würde demnach eine Lamelle von dieser Dicke bei jeder beliebigen Gestalt im Gleichgewicht sein können. Damit dieses Gleichgewicht aber stabil sei, muß noch die weitere Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{d^2 E}{d\varrho^2} > 0$$

oder [da $\frac{dE}{d\varrho} = F(\varrho)\frac{dO}{d(\varrho)} = -\frac{C}{\varrho^2}F(\varrho)$, $\left(\frac{d^2E}{d\varrho^2}\right)_{\varrho=\varrho_0} = -\frac{C}{\varrho_0^2}F'(\varrho_0)$ ist, wo C das gegebene konstante Volumen bezeichnet]:

(127) $$F'(\varrho_0) < 0 \quad .$$

Das bedeutet, daß die Oberflächenspannung mit wachsendem ϱ abnimmt, also für $\varrho > \varrho_0$ negativ, für $\varrho < \varrho_0$ positiv wäre; und in diesem Falle würde sich in der Tat die Lamelle nach jeder Ausdehnung wieder zusammenziehen, nach jeder Zusammenschiebung wieder ausdehnen, bis die ausgezeichnete Dicke ϱ_0 sich wieder überall hergestellt hätte. Es fragt sich nun, ob die Existenz solcher stabiler Lamellen von der Spannung null theoretisch möglich ist. Aus der Definition (125) von $F(\varrho)$ folgt durch Einsetzen des Ausdrucks (124) für $f(\varrho)$:

$$F(\varrho) = \pi\left\{\sigma_1^2\left(\int_0^\varrho dr \int_\varrho^\infty \psi_1\, dr - \varrho\int_\varrho^\infty \psi_1\, dr\right) - 2\sigma_1\sigma_2\left(\ldots\right) + \sigma_2^2\left(\ldots\right)\right\} \quad ,$$

was sich durch partielle Integration auf die Form bringen läßt:

(128) $$F(\varrho) = \pi\left\{\sigma_1^2\int_0^\varrho \psi_1\, r\, dr - 2\sigma_1\sigma_2\int_0^\varrho \psi_{12}\, r\, dr + \sigma_2^2\int_0^\varrho \psi_2\, r\, dr\right\} \quad .$$

Daraus ergibt sich weiter

(129) $$F'(\varrho) = \pi\varrho\left\{\sigma_1^2\psi_1(\varrho) - 2\sigma_1\sigma_2\psi_{12}(\varrho) + \sigma_2^2\psi_2(\varrho)\right\} \quad .$$

Es müßte also die Gleichung

(130) $$\sigma_1^2\int_0^\varrho \psi_1(r)\, r\, dr - 2\sigma_1\sigma_2\int_0^\varrho \psi_{12}(r)\, r\, dr + \sigma_2^2\int_0^\varrho \psi_2(r)\, r\, dr = 0$$

eine reelle positive Wurzel ϱ_0 besitzen, und zugleich für diese letztere

(131) $$\sigma_1^2\psi_1(\varrho_0) - 2\sigma_1\sigma_2\psi_{12}(\varrho_0) + \sigma_2^2\psi_2(\varrho_0) < 0$$

sein. Donnan hat (l. c. p. 205 ff.) die Möglichkeit dieser Bedingungen unter der Annahme untersucht, daß das Kraftgesetz der Kohäsions- und Adhäsionskräfte durch eine Exponentialfunktion mit negativem Exponenten gegeben sei, also

(132) $$\Phi(r) = k \cdot e^{-r/\lambda} \quad ,$$

wo k und λ Konstanten bezeichnen, — eine Annahme, welche den allgemeinen über die Funktionen Φ, Π; ψ, χ, ϑ gemachten Voraussetzungen entspricht und bereits von Lord RAYLEIGH[1] als die einfachste empfohlen wurde. Dann wird

$$
(133) \quad \begin{cases} \Pi(r) = k\lambda e^{-r/\lambda} \quad , \qquad \psi(r) = k\lambda^2 (r e^{-r/\lambda} + \lambda e^{-r/\lambda}) \quad , \\ \int\limits_0^{\varrho} \psi(r)\, r\, dr = 3k\lambda^5 - k\lambda^5 e^{-r/\lambda} \left(\left(\frac{\varrho}{\lambda} \right)^2 + 3\frac{\varrho}{\lambda} + 3 \right) \quad . \end{cases}
$$

Die hiermit gebildeten Bedingungen (130) und (131) können nun in der Tat durch ein reelles positives ϱ befriedigt werden, wenn die Konstanten λ_1, λ_2, λ_{12}, die man als Maß der Wirkungsweiten der Kohäsionskräfte beider Flüssigkeiten und ihrer Adhäsion ansehen kann, voneinander verschieden sind. Denn der Wert von $F(\varrho)$ für sehr kleines ϱ:

$$
(134\text{a}) \qquad \tfrac{1}{2}\pi\varrho^2 \{ k_1 \lambda_1^3 \sigma_1^2 - 2 k_{12} \lambda_{12}^3 \sigma_1 \sigma_2 + k_2 \lambda_2^3 \sigma_2^2 \}
$$

kann dann positiv sein, während zugleich derjenige für sehr großes ϱ:

$$
(134\text{b}) \qquad F(\infty) = 3\pi \{ k_1 \lambda_1^5 \sigma_1^2 - 2 k_{12} \lambda_{12}^5 \sigma_1 \sigma_2 + k_2 \lambda_2^5 \sigma_2^2 \}
$$

negativ ist. Dagegen würde eine Verschiedenheit der Faktoren k_1, k_{12}, k_2 bei gleichem λ hierzu nicht genügen.

Somit ergibt die Hypothese des Wirkungsgesetzes (132) mit je nach der Substanz verschiedenen Konstanten λ in der Tat die Möglichkeit, daß eine Flüssigkeitslamelle in einer zweiten Flüssigkeit (nicht im Luft- oder Dampfraum) bei einer bestimmten sehr kleinen Dicke sich im stabilen Gleichgewicht (mit verschwindender Spannung) befindet und bei größerer Dicke negative Oberflächenspannung besitzt. Auf ein derartiges Verhalten führt nun DONNAN die Bildung der kolloidalen Lösungen und Gallerte zurück.[2] Hat nämlich eine unlösliche Substanz (2) im kompakten Zustande eine negative Grenzflächenspannung gegen Wasser, so wird sie sich infolge der Tendenz zur Oberflächenvergrößerung, soweit nicht ihre zu große Starrheit oder Zähigkeit es verhindert, immer feiner in dem Wasser zerteilen; aber dieser mechanische Zerteilungsprozeß wird nicht bis zu molekularer Verteilung (Lösung) führen, sondern nur bis zu demjenigen Grade der Feinheit, bei welchem die Grenzflächenspannung null geworden ist. Diese Zerteilung wird wahrscheinlich mit einer Faltung der Grenzfläche beginnen und zur Bildung eines Netzwerkes von Lamellen (oder Fäden) führen, so daß auf diese Weise eine „Wabenstruktur" resultieren kann, wie sie von BÜTSCHLI, VAN BEMMELEN und QUINCKE den „Gallerten" zugeschrieben wird.[3] Wird andererseits die Kolloidsubstanz (2) in der Flüssigkeit (1) durch einen chemischen Prozeß ausgeschieden, so werden ihre — etwa kugelförmigen — Teilchen nur bis zu einer bestimmten, sehr kleinen Größe wachsen können. (Wie diese kritische Größe für kugelförmige Teilchen zu berechnen wäre, hat DONNAN l. c. p. 209 angedeutet.) Bei weiterer Substanzausscheidung würden dann neue Kügelchen entstehen. Das Resultat wäre also die Bildung einer äußerst feinen Suspension, wie sie in den „kolloidalen Lösungen" nach der vorherrschenden Auffassung in der Tat vorliegt.

[1] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) 30. 292. 1890. — [2] F. G. DONNAN, l. c. p. 210; in qualitativer Behandlung auch schon Ztschr. f. phys. Chem. 37. 735. 1901. — [3] G. QUINCKE schreibt solchen Waben- und Schaumstrukturen (die jedoch aus Lamellen mit Oberflächenspannung gebildet sein sollen) eine sehr ausgedehnte Verbreitung zu. Er behandelt diesen Gegenstand in einer großen Reihe neuerer Arbeiten: Ann. d. Phys. 7. 57. 631. 701. 1902; 9. 1. 793. 969. 1902; 10. 478. 673; 11. 54. 449. 1100; 12. 1165. 1903; 13. 65. 217. 1904.

Die Erscheinung der Ausfällung kolloidaler Lösungen durch Erhitzen oder durch Zusätze von gelösten Salzen u. s. w. wäre nach dieser Vorstellung dadurch zu erklären, daß durch jene Einflüsse die Grenzflächenspannung einen positiven Wert annimmt und auch noch bei Dimensionen der Teilchen, welche die Wirkungsweite der Kohäsionskräfte überschreiten, positiv bleibt.

4. Theorie von Van der Waals.[1]

Die Kapillaritätstheorien von LAPLACE und GAUSS behandeln die kapillaren Erscheinungen als rein statische, und dementsprechend werden bei GAUSS die Gleichgewichtsbedingungen aus dem Prinzip der virtuellen Geschwindigkeiten abgeleitet. Diese Theorien konnten daher die thermodynamische Seite der Kapillaritätserscheinungen nicht umfassen. Soll dies geschehen, so muß an Stelle des Prinzips der virtuellen Geschwindigkeiten oder des Minimums der potentiellen Energie ein thermodynamisches Prinzip als Ausgangspunkt zur Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen benutzt werden, etwa das Prinzip, daß die freie Energie $E - TH$ des betrachteten Systems bei konstanter Temperatur ein Minimum sein muß (vgl. II, 2). Eine solche thermodynamische Behandlung der Kapillarität hat zuerst GIBBS in der schon p. 1120 erwähnten Abhandlung „On the equilibrium of heterogeneous substances" gegeben. Er geht dabei von der Vorstellung aus, daß zwischen zwei Flüssigkeiten (oder einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf) eine Diskontinuitätsfläche besteht, daß aber zu beiden Seiten derselben bis zu einem sehr kleinen Abstande die Eigenschaften beider Medien verändert sind, so daß in diesen Grenzschichten die Dichte, die Energie und Entropie der Masseneinheit andere Werte besitzen, wie in den homogenen Medien. Daraus folgt dann, daß die freie Energie des ganzen Systems einen der Grenzfläche proportionalen Anteil enthält, woraus sich, wie in II, 2 erörtert, die Existenz einer Oberflächenspannung und somit die Kapillaritätsphänomene ergeben. Auf die Verhältnisse in den Grenzschichten selbst und ihre Beziehung zu Molekularkräften geht GIBBS in keiner Weise ein. Dagegen entwickelt er seine Theorie weiter für den Fall veränderlicher Zusammensetzung der aneinander grenzenden Flüssigkeiten. Eine Folgerung, zu der er dabei gelangt ist, wurde p. 1189 erwähnt.

An den thermodynamischen Ausgangspunkt der GIBBSschen Theorie wieder anknüpfend, hat nun VAN DER WAALS dieselbe dahin abgeändert und vervollständigt, daß er einen vollständig kontinuierlichen Übergang zwischen den beiden Medien annimmt und die Verhältnisse in der Übergangsschicht selbst der Untersuchung unterzieht, wobei er sich freilich auf den Fall einer an ihren gesättigten Dampf grenzenden Flüssigkeit beschränken muß. Es ist dann zunächst die Aufgabe zu lösen, das Gesetz des Überganges (d. h. der Dichteänderung in der Übergangsschicht) abzuleiten, und zweitens daraus die Grenzflächenenergie und Oberflächenspannung zu berechnen. Dabei setzt VAN DER WAALS die Flächen gleicher Dichte in der Übergangsschicht als eben voraus, was nach dem p. 1215, 1217 Gesagten auch für gekrümmte Grenzflächen von nicht außergewöhnlich starker Krümmung zulässig ist, und vernachlässigt die Schwere. Dann ist, wenn man die Z-Achse senkrecht zur Grenzschicht, von der Flüssigkeit nach dem Dampfe hin gerichtet, und den Nullpunkt irgendwo in die homogene Flüssigkeit legt, die Dichte σ (bei konstanter Temperatur und konstantem äußeren Druck) lediglich eine Funktion von z. In der homogenen Flüssigkeit, deren Dichte σ_1 sei, ist die spezifische (d. h. auf die Masseneinheit bezogene) Energie ε_1 eine

[1] J. D. VAN DER WAALS, Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung. Verh. Konink. Akad. van Wetensch. Amsterdam **1**. Nr. 8. 1894; Ztschr. f. phys. Chem. **13**. 657—725. 1894.

Funktion von σ_1 (und T), und zwar, wenn man die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung $(p + a\sigma^2)(1/\sigma - b) = RT$ auch auf die Flüssigkeit anwendet

$$(135) \qquad \varepsilon_1 = C - a\sigma_1 \quad ,$$

wo C noch von der Temperatur abhängt. Dagegen ist die spezifische Energie $\bar{\varepsilon}$ an irgend einer Stelle z der Grenzschicht nicht allein von dem an jener Stelle vorhandenen Wert von σ abhängig, sondern (wegen der endlichen, wenn auch sehr kleinen Wirkungsweite der Kohäsionskraft) auch von der Verteilung von σ in der Nachbarschaft.

Der Unterschied zwischen $\bar{\varepsilon}$ und ε_1 muß gleich der halben Arbeit sein, welche erforderlich ist, um die Masseneinheit aus der homogenen Flüssigkeit an die Stelle z zu bringen, also

$$(136) \qquad \bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + \tfrac{1}{2}\int_0^z f(z)\,dz \quad ,$$

wenn $f(z)$ die Kraft ist, welche einen bei z befindlichen Einheitspunkt gegen die Flüssigkeit (1) hinzieht. Diese Kraft ist, wenn $\psi(r)$ die durch (104) definierte Bedeutung hat (nämlich $1/2\pi$ mal der Anziehung, welche der mit Masse von der Dichte 1 erfüllte Halbraum auf einen Einheitsmassenpunkt in der Entfernung r von der Grenzebene ausübt), gegeben durch:

$$(137) \qquad f(z) = -2\pi\int_0^\infty (\sigma_{(z-r)} - \sigma_{(z+r)})\,d\psi(r) \quad ;$$

denn die Anziehung einer Schicht von der Dicke dr bei $z \pm r$ ist gegeben durch $\sigma_{(z\pm r)}\frac{d\psi}{dr}\,dr$. Als obere Integrationsgrenze kann hier ∞ gesetzt werden, weil es einerlei ist, wieweit man die Integration in die homogenen Medien hinein erstreckt. Das Integral geht durch partielle Integration, da an der unteren Grenze die Differenz der Dichten, an der oberen ψ verschwindet, über in

$$-\int_0^\infty \psi(r)\left(\frac{\partial\sigma_{(z-r)}}{\partial r} - \frac{\partial\sigma_{(z+r)}}{\partial r}\right)dr \quad ,$$

und hierin ist, wie die Entwickelung von $\sigma_{(z-r)}$ und $\sigma_{(z+r)}$ nach Potenzen von r ergibt,

$$\frac{\partial\sigma_{(z-r)}}{\partial r} - \frac{\partial\sigma_{(z+r)}}{\partial r} = -2\left\{\frac{d\sigma_z}{dz} + \frac{r^2}{2!}\,\frac{d^3\sigma_z}{dz^3} + \ldots\right\} \quad .$$

Somit erhält man

$$(138) \quad f(z) = -2\frac{d\sigma}{dz}\int_0^\infty 2\pi\psi(r)\,dr - \frac{2}{2!}\,\frac{d^3\sigma}{dz^3}\int_0^\infty 2\pi r^2\psi(r)\,dr - \frac{2}{4!}\,\frac{d^5\sigma}{dz^5}\int_0^\infty 2\pi r^4\psi(r)\,dr \ldots$$

Der Integralfaktor des ersten Gliedes ist nach (106) die Konstante K' oder a (vgl. p. 1210); die übrigen Integrale sind ebenfalls Konstanten, die nur durch das Anziehungsgesetz der Kohäsionskraft bestimmt sind und mit $c_2, c_4 \ldots c_n$ bezeichnet werden mögen; dabei ist das Verhältnis c_n/c_{n-2}, sowie auch c_2/a von der Größenordnung des Quadrats der Wirkungsweite. Es wird nun (da der Punkt $z = 0$ im homogenen Medium (1) liegen soll, wo alle Differentialquotienten von σ verschwinden):

(139) $$\int_0^z f(z)\,dz = -2\left\{a(\sigma-\sigma_1)+\frac{c_2}{2!}\frac{d^2\sigma}{dz^2}+\frac{c_4}{4!}\frac{d^4\sigma}{dz^4}+\ldots\right\}$$

und durch Einsetzen in (136):

(140) $$\bar{\varepsilon} = C - a\sigma - \frac{c_2}{2!}\frac{d^2\sigma}{dz^2} - \frac{c_4}{4!}\frac{d^4\sigma}{dz^4}\ldots = \varepsilon(\sigma) - \sum_1^\infty \frac{c_{2n}}{(2n)!}\frac{d^{2n}\sigma}{dz^{2n}} \quad ,$$

wo $\varepsilon(\sigma)$ denjenigen Wert bezeichnet, welchen die spezifische Energie im homogenen Medium von der Dichte σ besitzen würde.

Bezüglich der spezifischen Entropie η nimmt VAN DER WAALS an, daß sie von der Inhomogenität des Mediums unabhängig, also auch in der Übergangsschicht diejenige Funktion von σ allein sei, welche sich aus der Zustandsgleichung berechnen läßt. Dann gilt für die freie Energie $\bar{\xi}$ der Masseneinheit in der Übergangsschicht

(141) $$\bar{\xi} = \bar{\varepsilon} - T\eta = \xi(\sigma) - \sum \frac{c_{2n}}{(2n)!}\frac{d^{2n}\sigma}{dz^{2n}} \quad ,$$

wo $\xi(\sigma)$ wieder die spezifische freie Energie bei homogener Dichte σ bedeutet, welche nach der Gleichung

(142) $$\xi = -\int p\,d\left(\frac{1}{\sigma}\right) = -\int p\,dv$$

direkt aus der Zustandsgleichung berechnet werden kann und speziell zufolge der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung, die VAN DER WAALS auch für die Übergangsschicht als gültig voraussetzt, gegeben ist durch

(143) $$\xi(\sigma) = -a\sigma - RT\log\left(\frac{1}{\sigma}-b\right) \quad .$$

Nach dieser Vorbereitung kann nun das Problem, das Gesetz der Dichteänderung in der Übergangsschicht zu bestimmen, mathematisch formuliert werden. Die Substanz, die man sich etwa in ein zylindrisches Gefäß vom Querschnitt 1 eingeschlossen denken mag, muß sich so verteilen, daß die ganze freie Energie ein Minimum wird. Dies gibt die Bedingung

(144) $$\int \sigma\bar{\xi}\,dz = \text{Min.} \quad ,$$

wobei die Grenzen der Integration in den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) liegen müssen, sonst aber beliebig angenommen werden können. Es muß also sein

$$\delta\int_{(1)}^{(2)} \sigma\bar{\xi}\,dz = 0 \quad ,$$

wobei die Variation unter der Nebenbedingung konstanter Gesamtmasse auszuführen ist, was durch

$$\delta\int_{(1)}^{(2)} \sigma\,dz = 0$$

ausgedrückt wird. Diese Nebenbedingung kann man bekanntermaßen dadurch berücksichtigen, daß man das mit einer Konstante μ_1 multiplizierte Integral $\int\sigma\,dz$

von demjenigen (144) subtrahiert und dann ohne weitere Beschränkung variiert; dies gibt:

$$(145) \qquad \delta \int_{(1)}^{(2)} \sigma \left\{ \xi(\sigma) - \sum \frac{c_{2n}}{(2n)!} \frac{d^{2n}\sigma}{dz^{2n}} - \mu_1 \right\} dz = 0 \quad ,$$

oder

$$\int_{(1)}^{(2)} \left\{ \xi + \sigma \frac{d\xi}{d\sigma} - \sum \frac{c_{2n}}{(2n)!} \frac{d^{2n}\sigma}{dz^{2n}} - \mu_1 \right\} \delta\sigma\, dz - \int_{(1)}^{(2)} \sigma \sum \frac{c_{2n}}{(2n)!} \delta \frac{d^{2n}\sigma}{dz^{2n}} dz = 0 \quad .$$

Nun ergibt sich durch wiederholte partielle Integration mit Rücksicht auf das Verschwinden der sämtlichen Differentialquotienten von σ an beiden Grenzen:

$$\int \sigma\, \delta \frac{d^{2n}\sigma}{dz^{2n}} \cdot dz = \int \frac{d^{2n}\sigma}{dz^{2n}}\, \delta\sigma\, dz \quad .$$

Somit haben jetzt alle Elemente des Integrals $\delta\sigma$ als Faktor, und das Verschwinden des Integrals bei willkürlichem $\delta\sigma$ erfordert die Gleichung:

$$(146) \qquad 2 \sum_{1}^{\infty} \frac{c_{2n}}{(2n)!} \frac{d^{2n}\sigma}{dz^{2n}} = \xi + \sigma \frac{d\xi}{d\sigma} - \mu_1 = F(\sigma) - \mu_1 \quad ,$$

worin man zufolge (142) auch schreiben kann

$$(147) \qquad F(\sigma) = \xi + \frac{p}{\sigma} \quad .$$

Diese Differentialgleichung unendlich hoher Ordnung, worin die rechte Seite als bekannte Funktion von σ anzusehen ist, bestimmt nun die Dichte in der Übergangsschicht als Funktion von z.

Um sie zu lösen, hat VAN DER WAALS zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Erstens reduziert er sie durch Vernachlässigung der höheren Glieder auf die Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$(148) \qquad c_2 \frac{d^2\sigma}{dz^2} = F(\sigma) - \mu_1 \quad ,$$

was sich mit Rücksicht auf das p. 1222 festgestellte Größenverhältnis der Koeffizienten c_{2n} dann rechtfertigen läßt, wenn man annehmen darf, daß die Dicke der Übergangsschicht groß ist gegen die molekulare Wirkungsweite. Zweitens reduziert er sie ohne Vernachlässigungen, aber unter hypothetischer Annahme spezieller Beziehungen zwischen den konstanten Koeffizienten c_{2n}. Wir wenden uns zunächst zu der ersteren, angenäherten Behandlungsweise. Gleichung (148) ist von der Form der Differentialgleichung der geradlinigen Bewegung eines Massenpunktes und könnte also nach bekannter Methode integriert werden, wenn man für $F(\sigma)$ die aus der Zustandsgleichung mit Benutzung von (143) zu berechnende Funktion einsetzt. VAN DER WAALS führt indessen diese Integration nicht aus, weil sie zur Berechnung der Oberflächenspannung, wie wir sehen werden, nicht erforderlich ist. Er beweist aber, daß die durch die Differentialgleichung (148) bestimmte Dichteverteilung in der Übergangsschicht einem stabilen Gleichgewichtszustand entspricht, was deshalb von Wichtigkeit ist, weil bekanntlich die Zustände, welche die VAN DER WAALSsche Gleichung als stetig ineinander übergehende Zwischenglieder zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf von gleicher Temperatur fordert, für sich allein zum Teil labil sind; d. h. also, die als homogene Phasen nicht existenzfähigen Zwischenzusände werden in der inhomogenen

Übergangsschicht, wo sie den Übergang zwischen den homogenen Phasen (1) und (2) bilden, stabil.[1]

Um nun die „Oberflächenspannung" zu berechnen, hat man zu bedenken, daß diese auch im Falle einer kontinuierlichen Übergangsschicht zu definieren ist als der Arbeits- (nicht Energie-)Aufwand, welcher zur Neuerzeugung der Flächeneinheit der Oberfläche, oder genauer gesagt eines Stückes der Grenzschicht von der Flächenausdehnung eins, erforderlich ist. Diese Neuerzeugung besteht jetzt darin, daß die Grenzschicht aus Massen, die zuvor den homogenen Phasen (1) oder (2) angehörten, neu gebildet wird, wobei sie unter gleicher Temperatur $T_1 = T_2$ und gleichem hydrostatischen Druck $p_1 = p_2$ verbleiben. Zur Überführung der Masseneinheit bei konstantem T und p aus einem Zustand mit der spez. Energie ε_1, spez. Entropie η_1, und dem spez. Volum v_1 in einen solchen, wo diese Größen ε, η, v sind, ist nur eine Wärmezufuhr notwendig, wenn das „thermodynamische Potential" $\varepsilon - T_1 \eta + p_1 v$ in beiden Zuständen das gleiche ist (wie bei der Überführung von Flüssigkeit in den mit ihr koexistierenden gesättigten Dampf); oder anders ausgedrückt: die Abnahme der freien Energie $\varepsilon_1 - T_1 \eta_1 - (\varepsilon - T_1 \eta)$ gibt in diesem Falle nur die von der Substanz geleistete Ausdehnungsarbeit $p_1 (v - v_1)$, welche der zugeführten Wärmemenge entnommen wird. Ändert sich dagegen bei der Überführung das thermodynamische Potential, so zeigt dies, daß außer der Wärme noch Arbeit aufgewendet werden muß, und zwar im Betrage $(\varepsilon - T_1 \eta) - (\varepsilon_1 - T_1 \eta_1) + p_1 (v - v_1)$ pro Masseneinheit. Diese Arbeit, berechnet für die ganze Grenzschicht von der Flächenausdehnung eins, gibt in unserem Falle die Oberflächenspannung, somit ist diese letztere[2]:

$$(149) \qquad \alpha = \int_{(1)}^{(2)} \sigma (\bar{\varepsilon} - T_1 \eta + p_1 v - \mu_1)\, dz \quad ,$$

da $\varepsilon_1 - T_1 \eta_1 + p_1 v_1 = \xi_1 + p_1 / \sigma_1$ gleich der Konstanten μ_1 ist, wie die Anwendung der Gleichungen (146) und (147) auf die homogene Phase (1) zeigt.

Wir haben hier so gerechnet, als ob die Grenzschicht ausschließlich aus der Phase (1) (der Flüssigkeit) hervorginge; das Resultat bleibt aber dasselbe, wenn sie teils aus (1), teils aus (2) entsteht, weil ja das thermodynamische Potential für beide homogene Phasen den gleichen Wert μ_1 besitzt. — Es ist nun

$$\bar{\varepsilon} - T_1 \eta + p_1 v - \mu_1 = \bar{\varepsilon} - T_1 \eta + p v - \mu_1 + (p_1 - p) v$$

oder mit Rücksicht auf (141), (147) und (148)

$$= \xi + \frac{p}{\sigma} - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \sigma}{dz^2} - \mu_1 + (p_1 - p) v = \tfrac{1}{2} c_2 \frac{d^2 \sigma}{dz^2} + (p_1 - p) v \quad .$$

Hierin ist noch $p_1 - p$ zu berechnen, d. i. die Differenz des auf die ebenen Grenzflächen der Übergangsschicht ausgeübten (Dampf-)Druckes p_1 und desjenigen Druckes p, welcher in einer homogenen Phase der Dichte σ entsprechen würde. Aus der Gleichung (148) folgt, wenn man in $F(\sigma)$ nach (142) ξ durch $-\int p\, dv$ ersetzt,

$$-\int p\, dv + p v - \mu_1 = c_2 \frac{d^2 \sigma}{dz^2}$$

[1] G. BAKKER (Ztschr. f. phys. Chem. **51**. 344. 1905) erklärt hierdurch die unstetige Dickenänderung von Seifenlamellen am Rande des „schwarzen Fleckes" (s. p. 1192), indem er annimmt, daß eine Lamelle, sobald sie dünner wird als die doppelte Übergangsschicht und sie somit keine Schicht homogener Flüssigkeit mehr enthält, ihre Dicke unter Ausschaltung der jetzt instabil gewordenen (weil nämlich nur im Kontakt mit der homogenen Flüssigkeit stabilen) Teile der Übergangsschicht sprungweise vermindert. Aus den Beobachtungen von REINOLD und RÜCKER schließt er auf Grund dieser Auffassung, daß die Dicke der Kapillarschicht (Übergangsschicht) des Seifenwassers zwischen 5 und 25 $\mu\mu$ liegt. — [2] Diese Gleichung stimmt mit der von GIBBS aufgestellten [l. c., Gleichung (502)] im Grunde überein.

und durch Differentiation

$$v\,dp = c_2\, d\frac{d^2\sigma}{dz^2} \quad , \qquad dp = c_2\,\sigma\, d\frac{d^2\sigma}{dz^2} \quad .$$

Integriert gibt dies:

$$p = \text{Const.} + c_2\left\{\sigma\frac{d^2\sigma}{dz^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2\right\} \quad ,$$

wo die Integrationskonstante $= p_1$ sein muß, da der Klammerausdruck im homogenen Medium verschwindet. Also ist

(150) $$p_1 - p = -c_2\left\{\sigma\frac{d^2\sigma}{dz^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2\right\}$$

und folglich

$$\sigma\{\varepsilon - T_1\eta + p_1 v - \mu_1\} = \tfrac{1}{2}c_2\left\{\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2 - \sigma\frac{d^2\sigma}{dz^2}\right\} \quad .$$

Somit ergibt sich aus (149):

(151) $$\alpha = \tfrac{1}{2}c_2\int\limits_{(1)}^{(2)}\left\{\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2 - \sigma\frac{d^2\sigma}{dz^2}\right\}dz \quad ,$$

oder auch, da $\int\limits_{(1)}^{(2)}\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2 dz = \left[\sigma\frac{d\sigma}{dz}\right]_{(1)}^{(2)} - \int\limits_{(1)}^{(2)}\sigma\frac{d^2\sigma}{dz^2}\,dz = 0 - \int\limits_{(1)}^{(2)}\sigma\frac{d^2\sigma}{dz^2}\,dz$ ist,

(151′) $$\alpha = c_2\int\limits_{(1)}^{(2)}\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2 dz \quad ,$$

oder

(151″) $$\alpha = -c_2\int\limits_{(1)}^{(2)}\sigma\frac{d^2\sigma}{dz^2}\,dz \quad .$$

Aus dem Ausdruck (151″) geht hervor, daß nicht alle Teile der Übergangsschicht zu dem positiven Wert von α beitragen; denn in den zunächst an den homogenen Dampf grenzenden Schichten, die als komprimierter Dampf bezeichnet werden könnten, muß $d^2\sigma/dz^2$ positiv sein, so daß diese Schichten negative Beiträge zu α geben, oder die kapillare Oberflächenenergie vermindern.[1]

Um nun die Berechnung von α auszuführen, eignet sich am besten die Formel (151′), welche man schreiben kann

$$\alpha = c_2\int\limits_{\sigma_1}^{\sigma_2}\frac{d\sigma}{dz}\,d\sigma \quad ,$$

und welche also nicht die Kenntnis von σ als Funktion von z, sondern nur diejenige von $d\sigma/dz$ als Funktion von σ erfordert. Hierfür erhält man durch Kombination der Gleichungen (148) und (150):

$$\tfrac{1}{2}c_2\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2 = p_1 - p + \sigma\,(F(\sigma) - \mu_1) \quad ,$$

[1] Dies gilt wahrscheinlich auch für die an der Oberfläche flüssiger und fester Körper adsorbierten Gasschichten. Direkt durch die Erfahrung erwiesen ist es für die Oberfläche von Quecksilber in verschiedenen Gasen (vgl. V, 3).

und somit wird (mit Rücksicht darauf, daß $d\sigma$ und $d\sigma/dz$ gleiches Vorzeichen haben):

(152) $$\alpha = \sqrt{2c_2}\int_{\sigma_2}^{\sigma_1} d\sigma \sqrt{p_1 - \sigma\mu_1 + \sigma F(\sigma) - p} \quad ,$$

oder, wenn man berücksichtigt, daß nach (147) $\sigma F(\sigma) - p = \xi$ ist, und wenn man den aus der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung abgeleiteten Ausdruck (143) für ξ einsetzt:

(152') $$\alpha = \sqrt{2c_2}\int_{\sigma_2}^{\sigma_1} d\sigma \sqrt{p_1 - \sigma\mu_1 - a\sigma^2 - RT\sigma\log\left(\frac{1}{\sigma} - b\right)} \quad .$$

Hierin sind a, b, R (die Gaskonstante), T, p_1 (der Dampfdruck für die Temperatur T) und μ_1 (das thermodynamische Potential des Dampfes) gegebene Konstanten. Denkt man sich die Integration ausgeführt, so erscheint also α ausgedrückt durch diese Konstanten (bezw. Temperaturfunktionen) und durch die Dichten σ_1, σ_2 der Flüssigkeit und des Dampfes, und enthält übrigens die p. 1222 eingeführte, vom Wirkungsgesetz der Kohäsionskräfte abhängige Konstante $\sqrt{c_2}$ als Faktor. Bezüglich der Größenordnung von α folgt schon aus dem Ausdrucke (152') ohne weitere Ausrechnung, daß sie mit derjenigen von $\sqrt{c_2}\cdot\sqrt{a}$ vergleichbar ist; da nun aber $a = 2\pi\int_0^\infty \psi(r)\,dr$, $c_2 = 2\pi\int_0^\infty r^2\psi(r)\,dr$ war, so ist $\sqrt{a c_2}$ von derselben Größenordnung wie das Integral $c_1 = 2\pi\int_0^\infty r\psi(r)\,dr$, welches nach (107) die LAPLACEsche Konstante $H' = H/\sigma^2$ darstellt. Es ergibt sich somit aus der VAN DER WAALSschen Theorie der kontinuierlichen Übergangsschicht für die Oberflächenspannung dieselbe Größenordnung, wie sie beim gleichen Wirkungsgesetz der Kohäsionskräfte aus der auf die Annahme einer Diskontinuitätsfläche gegründeten LAPLACE-GAUSSschen Theorie folgt.

Spezielle Folgerungen zieht VAN DER WAALS aus der Gleichung (152) bezüglich des Verhaltens der Oberflächenspannung in der Nähe der kritischen Temperatur. Führt man in (152) statt σ den reziproken Wert des spezifischen Volumens v ein und ersetzt $F(\sigma) - p/\sigma = \xi$ nach (142) durch $-\int p\,dv$, so wird

$$\alpha = \sqrt{2c_2}\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^{5/2}} \sqrt{p_1 v - \mu_1 - \int^v p\,dv}$$

oder auch mit Rücksicht darauf, daß $\mu_1 = \xi_1 + p_1 v_1 = -\int^{v_1} p\,dv + p_1 v_1$ ist,

(153) $$\alpha = \sqrt{2c_2}\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^{5/2}} \sqrt{p_1(v - v_1) - \int_{v_1}^{v} p\,dv} \quad .$$

Drückt man nun p, v, p_1, v_1 in Bruchteilen des kritischen Druckes p_k und kritischen Volumens v_k aus:

$$p = \pi p_k \quad , \qquad p_1 = \pi_1 p_k \quad , \qquad v = \nu v_k \quad , \qquad v_1 = \nu_1 v_k \quad ,$$

so kann man auch schreiben:

(153′) $$\alpha = \sqrt{\frac{2\,c_2\,p_k}{v_k^2}} \cdot \int\limits_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{d\nu}{\nu^{5/2}} \cdot \sqrt{\pi_1(\nu - \nu_1) - \int\limits_{\nu_1}^{\nu} \pi\,d\nu} \quad .$$

Hierin kann man nun, wenn die Temperatur nur wenig unter der kritischen liegt, die Funktion unter dem Wurzelzeichen nach steigenden Potenzen von $\nu_1 - \nu$ entwickeln. Es ergibt sich, daß sich die drei ersten Glieder dieser Entwickelung zusammenziehen lassen zu $-\,{}^1/_{4!}\,(d^3\pi/d\nu^3)_1\,(\nu - \nu_1)^2(\nu_2 - \nu)^2$. Hierin kann noch für $(d^3\pi/d\nu^3)_1$ der Wert -9 gesetzt werden, der für den kritischen Punkt aus der Zustandsgleichung folgt, die in den Verhältnisgrößen π, ν und $\tau = T/T_k$ ausgedrückt die Form annimmt[1]:

$$\pi = \frac{8\,\tau}{3\,\nu - 1} - \frac{3}{\nu^2} \quad .$$

Demnach gilt in der Nähe der kritischen Temperatur:

(154) $$\alpha = \sqrt{\frac{3}{4}\,\frac{c_2\,p_k}{v_k^2}} \int\limits_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{(\nu - \nu_1)(\nu_2 - \nu)}{\nu^{5/2}}\,d\nu \quad .$$

Zur näherungsweisen Berechnung des Integrals kann der Nenner durch 1 ersetzt werden; durch die Substitution $\nu = \nu_1 + x$ geht es dann über in

$$\int\limits_0^{\nu_2 - \nu_1} (\nu_2 - \nu_1 - x)\,x\,dx = \tfrac{1}{6}(\nu_2 - \nu_1)^3 \quad .$$

Berücksichtigt man endlich noch die Beziehung[1]

$$3\,p_k = \frac{a}{v_k^2} = a\,\sigma_k^2 \quad ,$$

wo σ_k die kritische Dichte bezeichnet, so folgt

(154′) $$\alpha = \tfrac{1}{12}\sqrt{c_2\,a}\cdot\sigma_k^2(\nu_2 - \nu_1)^3$$

oder auch annähernd

(154″) $$\alpha = \tfrac{1}{12}\sqrt{c_2\,a}\cdot v_k(\sigma_1 - \sigma_2)^3 \quad .$$

Nach der VAN DER WAALSschen Theorie muß also die Oberflächenspannung in der Nähe der kritischen Temperatur der dritten Potenz des Dichteunterschiedes von Flüssigkeit und Dampf proportional sein, während die LAPLACEsche Theorie Proportionalität mit dem Quadrat dieses Dichteunterschiedes fordert (s. p. 1212). VAN DER WAALS hat weiter die Konsequenzen verfolgt, welche sich aus der Gleichung (154) für die Änderung von α mit der Temperatur in der Nähe der kritischen Temperatur ergeben. Er findet, daß α proportional mit $(1 - T/T_k)^{3/2}$ ist[2], wonach die Kurve, welche α als Funktion von T darstellt, die T-Achse im Punkte $T = T_k$ berühren würde, eine Folgerung, die durch die p. 1181

[1] Siehe dies Handbuch 3. 656. — [2] Nämlich $\alpha = \frac{1}{3}\sqrt{c_2\,a}\,\sigma_k^2\,\beta^2(1 - \tau)^{3/2}$, wo β ein Zahlenfaktor ist, der nach der VAN DER WAALSschen Gleichung $= 2$, nach einer modifizierten Zustandsgleichung von VAN LAAR (Ztschr. f. phys. Chem. 11. 721. 1893) $= 2\sqrt{2}$, und nach Beobachtungen von MATHIAS etwa $= 3{,}5$ zu setzen wäre.

erwähnten Beobachtungen von DE VRIES Bestätigung findet.[1] — Ferner leitet VAN DER WAALS aus der Gleichung (154) Beziehungen ab zwischen den Oberflächenspannungen verschiedener Körper in „übereinstimmenden Zuständen", d. h. in solchen, wo τ und folglich (nach dem „Gesetz der übereinstimmenden Zustände")[2] auch π und ν für die betreffenden Körper gleiche Werte haben. Nach (154) ist

$$\alpha_\tau = \sqrt{\frac{c_2 p_k}{v_k^2}} \cdot \varphi(\tau) \quad , \tag{154a}$$

wo φ für alle Körper dieselbe Funktion von τ ist. Nun ist nach dem p. 1222 unten Gesagten $c_2 = a\bar{r}^2$, wo $\bar{r}$ eine Größe ist, die mit der Wirkungsweite der Kohäsionskraft vergleichbar ist. Macht man nun die Hypothese, diese letztere sei bei verschiedenen Körpern proportional den Molekularradien, d. h. den Größen $v_k^{1/3} M^{1/3}$, wo M das Molekulargewicht ist, so folgt mit Rücksicht auf die Beziehung $a = 3\, p_k v_k^2$, daß gilt

$$\alpha = p_k v_k^{1/3} M^{1/3} \varphi_1(\tau) \tag{155a}$$

oder (da $p_k = \frac{3}{8} B T_k / M v_k$ ist)

$$\alpha = T_k v_k^{-2/3} M^{-2/3} \varphi_2(\tau) \tag{155b}$$

oder

$$\alpha = T_k^{1/3} p_k^{2/3} \varphi_3(\tau) \quad , \tag{155c}$$

wo φ_1, φ_2, φ_3 ebenfalls für alle dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände folgenden Substanzen bei gleichem τ gleich sind. Führt man die OSTWALDsche „molekulare Oberflächenenergie" $\alpha_M = \alpha \cdot (v M)^{2/3}$ ein, so erhält man, da bei übereinstimmenden Zuständen die v den v_k proportional sind, aus (155b) die weitere Formel:

$$\alpha_M = T_k \varphi_4(\tau) \quad , \tag{156}$$

aus welcher folgt

$$\frac{d\alpha_M}{dT} = T_k \varphi_4'(\tau) \frac{d\tau}{dT} = \varphi_4'(\tau) \quad , \tag{156'}$$

d. h. die Änderung der molekularen Oberflächenenergie muß für alle Körper die gleiche Funktion der reduzierten Temperatur sein, also in übereinstimmenden Zuständen ebenfalls übereinstimmen.

Dieser Satz enthält das empirische Gesetz von EÖTVÖS (s. p. 1178) als speziellen Fall in sich; denn nach letzterem soll $d\alpha_M / dT$ sogar eine Konstante (— 2,23 in absolutem C.G.S.-Maß) sein. —

Die bei der Ableitung der Gleichung (152) benutzte Gleichung

$$\sqrt{\frac{c_2}{2}} \frac{d\sigma}{dz} = \sqrt{p_1 - \sigma \mu_1 + \xi}$$

kann auch als Differentialgleichung zur Bestimmung von z als Funktion von σ, deren Integration zwischen den Grenzen σ_1 und σ_2 die Dicke der Übergangsschicht liefert, aufgefaßt werden. Man kann sie nämlich unter Benutzung der p. 1227 ausgeführten Umrechnung auf die Form bringen

---

[1] J. D. VAN DER WAALS, l. c. p. 695. 716. — [2] Dies Handbuch 3. 655. 936.

(157) $$dz = \frac{1}{v_k}\sqrt{\frac{c_2}{p_k}}\;\frac{d\nu}{\nu^{3/2}\sqrt{\pi_1(\nu-\nu_1)-\int\limits_{\nu_1}^{\nu}\pi\,d\nu}}$$

oder für Temperaturen in der Nähe der kritischen

$$dz = 2\sqrt{\frac{c_2}{a}}\;\frac{d\nu}{\nu^{3/2}(\nu-\nu_1)(\nu_2-\nu)}\quad;$$

also ist die Dicke ζ der ganzen Übergangsschicht:

(157′) $$\zeta = 2\bar{r}\int\limits_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu}{\nu^{3/2}(\nu-\nu_1)(\nu_2-\nu)}\quad,$$

woraus ersichtlich ist, daß die Dicke der Übergangsschicht mit steigender Temperatur wächst und bei Temperaturen, wo ν_1 und ν_2 nicht mehr sehr von 1 verschieden sind, jedenfalls groß gegen die Wirkungsweite der Kohäsionskraft ist. Bei Annäherung von T an die kritische Temperatur selbst würde ζ nach obiger Formel sogar unendlich groß, worin aber kein Widerspruch liegt, weil dann zugleich die Dichten in der Übergangsschicht von denen der Flüssigkeit und des Dampfes unendlich wenig verschieden werden.

Wie schon p. 1224 angedeutet, hat VAN DER WAALS noch eine zweite Behandlungsweise der Differentialgleichung angegeben, wobei die Glieder mit den höheren Differentialquotienten nicht vernachlässigt, sondern dadurch auf die niederen zurückgeführt werden, daß ein spezielles Wirkungsgesetz für die Kohäsionskraft eingeführt wird. Dieses hypothetische Gesetz ist ähnlich dem von Lord RAYLEIGH vorgeschlagenen und von DONNAN (siehe oben, 3) benutzten Exponentialgesetz, aber nicht mit ihm identisch. VAN DER WAALS setzt nämlich das Potential der Kohäsionskraft

(158) $$-\Pi(r) = -k\,\frac{e^{-r/\lambda}}{r}\quad,$$

woraus folgt

(159) $$\psi(r) = k\lambda e^{-r/\lambda}\quad.$$

Dann gelten die Beziehungen:

(160) $$\frac{c_2}{2!}:a = \frac{c_4}{4!}:\frac{c_2}{2!} = \lambda^2\quad,\qquad \frac{c_6}{6!}:\frac{c_4}{4!} = \frac{c_4}{4!}:\frac{c_2}{2!}\ \text{u. s. w.},$$

wodurch die Differentialgleichung (146) übergeht in:

(161) $$c_2\frac{d^2\sigma}{dz^2} + \frac{c_2^2}{2a}\frac{d^4\sigma}{dz^4} + \frac{c_2^3}{4a^2}\frac{d^6\sigma}{dz^6} + \ldots = F(\sigma) - \mu_1\quad.$$

Zweimalige Differentiation und Multiplikation mit $c_2/2a$ ergibt:

$$\frac{c_2^2}{2a}\frac{d^4\sigma}{dz^4} + \frac{c_2^3}{4a^2}\frac{d^6\sigma}{dz^6} + \ldots = \frac{c_2}{2a}\left\{\frac{dF}{d\sigma}\frac{d^2\sigma}{dz^2} + \frac{d^2F}{d\sigma^2}\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2\right\}$$

und durch Subtraktion dieser Gleichung von (160) werden alle höheren Differentialquotienten eliminiert und es resultiert:

(161′) $$c_2\frac{d^2\sigma}{dz^2} = F(\sigma) - \mu_1 - \frac{c_2}{2a}\left\{\frac{dF}{d\sigma}\frac{d^2\sigma}{dz^2} + \frac{d^2F}{d\sigma^2}\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2\right\}$$

oder auch

(161'') $$c_2 \frac{d^2}{dz^2}\left(\sigma + \frac{F-\mu_1}{2a}\right) = F - \mu_1 \quad .$$

Diese Differentialgleichung integriert nun VAN DER WAALS, indem er die Funktion $F(\sigma) - \mu_1$, ihrem aus der Zustandsgleichung folgenden allgemeinen Verlauf entsprechend, durch eine Sinusfunktion $: af(\sigma_1 - \sigma_2) \sin 2\pi \frac{\sigma - \sigma_2}{\sigma_1 - \sigma_2}$ approximiert; er findet so nach einmaliger Integration:

(162) $$1 + \frac{2\pi^2 c_2}{a(\sigma_1 - \sigma_2)^2}\left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2 = \frac{(1+\pi f)^2}{\left(1 + \pi f \cos 2\pi \frac{\sigma - \sigma_2}{\sigma_1 - \sigma_2}\right)^2} \quad ,$$

woraus weiter z als Funktion von σ zu berechnen wäre. Für α ergibt sich aus (161'') an Stelle von (151') der Ausdruck

(161''') $$\alpha = c_2 \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{d\sigma}{dz}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{2a}\frac{dF}{d\sigma}\right)^2 dz \quad .$$

Die Folgerungen über das Verhalten von α in der Nähe der kritischen Temperatur bleiben dieselben, wie sie aus der nach der ersten Methode gewonnenen Näherungsformel abgeleitet wurden (p. 1228). Benutzt man noch, daß nach (160) jetzt $c_2 = 2a\lambda^2$ ist, so gilt also nach (154')

$$\alpha = \lambda \sqrt{2} \cdot \sigma_k^2 \frac{(\nu_2 - \nu_1)^3}{12} \quad ,$$

und nach Einführung der p. 1228 erwähnten Abhängigkeit der Differenz $\nu_2 - \nu_1$ von der reduzierten Temperatur $\tau = T/T_k$:

$$\alpha = \frac{2\sqrt{2}}{3} \beta^3 \lambda \sigma_k^2 (1-\tau)^{3/2} \quad .$$

Unter der Annahme $\beta = 2\sqrt{2}$ berechnet VAN DER WAALS hiernach aus den Beobachtungen von DE VRIES (siehe p. 1181) über die Oberflächenspannung von Äther in der Nähe der kritischen Temperatur den Wert

$$\lambda = 0{,}174\,\mu\mu \quad ,$$

wonach die Wirkungsweite der Kohäsionskraft von der Größenordnung des aus der kinetischen Theorie abgeleiteten Molekulardurchmessers wäre.

5. Theorie von Bakker.

Auf Grund der Annahme einer kontinuierlichen Übergangsschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf, in welcher die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung gilt, hat neuerdings auch BAKKER[1] Untersuchungen zur Kapillaritätstheorie durchgeführt, die sich in ihren Resultaten mit denen der VAN DER WAALSschen

[1] G. BAKKER, Ztschr. f. phys. Chem. **33.** 477. 1900; **48.** 1. 1904; **51.** 344. 1905; Ann. d. Phys. **17.** 471. 1905. Dazu auch H. HULSHOF, Ableitung der Oberflächenspannung. Dissert. Amsterdam 1900; Ann. d. Phys. **4.** 165. 1901.

Theorie vielfach berühren. Bemerkenswert erscheint darin besonders eine andersartige Ableitung der Oberflächenspannung, nämlich aus einer Abhängigkeit des Druckes von der Richtung in der Kapillarschicht. Ist p_n der Druck senkrecht zur Ebene der Schichtung (der mit dem Dampfdruck p_1 übereinstimmt), p_t derjenige parallel zu jener Ebene, so ist die Oberflächenspannung $\alpha = \int_{(1)}^{(2)} (p_n - p_t)\, dz$. Dafür kann man auch schreiben

$$\alpha = \int_{(1)}^{(2)} (S_t - S_n)\, dz \quad , \tag{163}$$

wo S_n, S_t die Spannung oder das Kontraktionsbestreben infolge der Kohäsionskräfte für die Richtungen senkrecht und parallel zur Schichtebene sind, welche man von dem allseitig gleichen „thermischen Druck" subtrahieren muß, um den eigentlichen Druck p_n bezw. p_t zu erhalten.[1] Den Unterschied von S_t und S_n berechnet nun BAKKER einmal allgemein aus der Resultierenden der Kohäsionskräfte auf eine Flüssigkeitssäule, sodann unter spezieller Voraussetzung des durch die Formel (158) ausgedrückten VAN DER WAALSschen Kohäsionspotentials. Diese letztere Ableitung möge wegen ihrer interessanten Analogien zur Theorie des elektrischen Feldes hier kurz angedeutet werden. Es sei V das Potential der gesamten Kohäsionskräfte in irgend einem Punkte der Übergangsschicht, also

$$V = -k \int \sigma \frac{e^{-r/\lambda}}{r}\, dv \quad , \tag{164}$$

wo das Integral über alle innerhalb der Wirkungsweite von dem betrachteten Punkte aus gelegenen Volumelemente dv zu bilden ist.

Bei ebener oder hinreichend schwach gekrümmter[2] Begrenzung der Übergangsschicht ($\perp$ zur Z-Achse) kann man mit Benutzung der p. 1209 in Gleichung (104) eingeführten Funktion ψ auch schreiben

$$V = -4\pi \int_0^\infty \sigma\, \psi(z)\, dz \quad ,$$

woraus für den Fall homogener Dichte nach (106) folgt[3]:

$$V_\sigma = -2 \frac{K}{\sigma} = -2 a \sigma$$

oder auch, da für die durch (159) gegebene Funktion ψ $\int_0^\infty \psi\, dz = k \lambda^2$ ist,

$$V_\sigma = -4 \pi \sigma k \lambda^2 \quad .$$

Es besteht demnach zwischen k, λ und der VAN DER WAALSschen Konstante a die Beziehung

$$2\pi k = \frac{a}{\lambda^2} \quad .$$

---

[1] Für das Innere der homogenen Flüssigkeit werden S_n und S_t einander gleich und zwar gleich der früher als „Kohäsionsdruck" bezeichneten Größe K. Die Differenz: thermischer Druck — Kohäsionsdruck ist dann der hydrostatische Druck. — [2] Die Theorie beliebig stark gekrümmter Kapillarschichten hat G. BAKKER ganz neuerdings behandelt (Ann. d. Phys. **23**. 532. 1907. — [3] Der Wert V, der aus der Gleichung (105) für $R = \infty$ folgt, unterscheidet sich von dem obigen, für das Medium von konstanter Dichte σ gebildeten Wert um den Faktor $^1/_2$, weil er sich auf einen Punkt in der ebenen Oberfläche des Mediums bezieht.

Die Funktion V genügt zufolge ihrer Definition (164) der partiellen Differentialgleichung

$$(165) \qquad \Delta V = \frac{V}{\lambda^2} + 4\pi k \sigma$$

oder im Falle eines senkrecht zur Z-Achse geschichteten Mediums:

$$(165') \qquad \frac{d^2 V}{dz^2} = \frac{V}{\lambda^2} + 4\pi k \sigma \quad ;$$

im übrigen besitzt sie dieselben Stetigkeitseigenschaften, wie das NEWTONsche Potential.[1] Mit Hilfe dieser Differentialgleichung beweist nun BAKKER, daß die X-Komponente der auf ein Volumelement dv wirkenden Resultierenden der Kohäsionskräfte $X = -\frac{\partial V}{\partial x}\sigma\, dv$ sich darstellen läßt in der Form

$$X = \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}\right) dv \quad ,$$

wo gesetzt ist

$$X_x = \frac{1}{8\pi k}\left\{\frac{V^2}{\lambda^2} - \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2\right\} \quad ,$$

$$X_y = -\frac{1}{4\pi k}\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial y} \quad , \qquad X_z = -\frac{1}{4\pi k}\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial z} \quad ,$$

und analog die anderen Komponenten. Dies bedeutet nun (wie man sich durch spezielle Verfügung über die Koordinatenachsen leicht überzeugt), daß sich die Kraft, die infolge der Kohäsion auf ein Massenelement wirkt, statt auf Fernwirkungen (nach dem Gesetze von VAN DER WAALS) auch zurückführen läßt auf einen **Spannungszustand** des Mediums, der besteht aus einem Zug in der Richtung des Potentialgefälles von der Stärke

$$(166) \qquad S_n = \frac{1}{8\pi k}\left(\frac{V^2}{\lambda^2} - (\text{grad } V)^2\right)$$

und einem solchen in allen dazu senkrechten Richtungen:

$$(167) \qquad S_t = \frac{1}{8\pi k}\left(\frac{V^2}{\lambda^2} + (\text{grad } V)^2\right) \quad ;$$

dabei ist grad V der Absolutwert des Potentialgefälles, also

$$(\text{grad } V)^2 = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2 \quad .$$

In der Kapillarschicht, wo allein ein merkliches Potentialgefälle vorhanden ist, ist dasselbe senkrecht zur Oberfläche gerichtet; S_n bedeutet dort also einen Zug senkrecht zur Oberfläche (parallell Z), S_t einen Zug parallel zur Oberfläche, und die Einsetzung der vorstehenden Werte in (163) ergibt für die Oberflächenspannung den Ausdruck:

$$(168) \qquad \alpha = \frac{1}{4\pi k}\int_{(1)}^{(2)}\left(\frac{dV}{dz}\right)^2 dz = \frac{\lambda^2}{2a}\int_{(1)}^{(2)}\left(\frac{dV}{dz}\right)^2 dz \quad .$$

[1] C. NEUMANN, Allgem. Untersuchungen über d. elektr. Wirkungen. Leipzig 1896. — Vgl. auch G. BAKKER, Ztschr. f. phys. Chem. **37**. 477. 1900.

Diese Gleichung entwickelt BAKKER weiter unter Benutzung der das hydrostatische Gleichgewicht ausdrückenden Beziehung

$$-\sigma\frac{dV}{dz} = \frac{d\Theta}{dz} \quad ,$$

wo Θ der „thermische Druck" ist, d. i. nach der VAN DER WAALSschen Gleichung $RT/(v-b)$ oder $RT\sigma/(1-b\sigma)$.

Für die Dicke der Kapillarschicht leitet BAKKER u. a. die Formel ab

$$\zeta = \frac{15}{16}\,\frac{\alpha}{p_1 - p} \quad ,$$

wo p den Druck der homogenen Phase in demjenigen Punkte der Isotherme bedeutet, wo das thermodynamische Potential $\mu = \mu_1$ ist.

Für Äther findet er in der letzten Arbeit unter Benutzung der empirischen Formeln von MATHIAS für die Dichten von Flüssigkeit und Dampf

$$\alpha = 145\,(1-\tau)^{3/2} - 119\,(1-\tau)^2\,\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$$

und

$$\zeta = \left(\frac{6{,}014}{\sqrt{1-\tau}} - 4{,}93\right)\mu\mu \quad ;$$

das ergibt z. B. für $\tau = \frac{1}{2}$ (oder $T = 234^0$) $\zeta = 3{,}57\,\mu\mu$, für $\tau = 0{,}8$ ($T = 375$) $\zeta = 8{,}53\,\mu\mu$, und dieselbe Größenordnung hält BAKKER auch bei Wasser für wahrscheinlich.

Von den Gasen.

Das Boyle-Mariottesche Gesetz und die Abweichungen von demselben.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1907 berücksichtigt.)

I. Das Boyle-Mariottesche Gesetz.

1. Der Zusammenhang zwischen dem Volumen eines Gases und dem Drucke, unter welchem das Gas steht, ist zuerst von BOYLE[1] 1662, dann, vielleicht unabhängig davon, von MARIOTTE[2] 1679 gesucht und gefunden worden und drückt sich durch ein sehr einfaches Gesetz aus, das BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz, welches ursprünglich nur für die Luft als gültig angesehen wurde, welches aber für alle Gase und ungesättigte Dämpfe in erster Annäherung gilt. MARIOTTE brachte eine bestimmte Luftmenge in ein U-förmig gebogenes, kalibriertes Rohr, mit einem langen offenen und einem kurzen geschlossenen Schenkel. In den langen Schenkel goß er Quecksilber. Sobald das Niveau des Quecksilbers in beiden Schenkeln gleich hoch war, stand die abgeschlossene Luft unter dem Drucke einer Atmosphäre (760 mm Quecksilber) und nahm dabei ein bestimmtes Volumen v ein. Wurde nun mehr Quecksilber eingefüllt, der Druck also erhöht, so nahm das Volumen der Luft ab, die Luft wurde komprimiert, und sobald die drückende Quecksilbersäule eine Höhe von 760 mm erreicht hatte, war das Volumen der Luft die Hälfte des ursprünglichen geworden, $v/2$. Bei dem doppelten Drucke ist also das Volumen der Luft auf die Hälfte reduziert, ebenso bei dem dreifachen auf ein Drittel u. s. w. Daraus ergibt sich das MARIOTTEsche Gesetz:

Das Volumen V einer bestimmten Masse eines Gases ist dem Drucke p, unter welchem das Gas steht, umgekehrt proportional, oder das Produkt aus Druck und Volumen einer bestimmten Masse eines Gases ist konstant:

$$pV = \text{const} = A' \quad .$$

Gase, welche das MARIOTTEsche Gesetz genau befolgen, nennt man ideale Gase. Alle wirklichen Gase zeigen mehr oder minder große Abweichungen von diesem Gesetz.

2. Die Größe A' ist für ein und dasselbe Gas unabhängig von Druck und Volumen, aber sie ist abhängig von der Masse des angewendeten Gases und von

[1] R. BOYLE, Nova experimenta physico-mechanica de vi aeris elastica. London 1662. — [2] E. MARIOTTE, De la nature de l'air. 1679.

der Temperatur. Für verschiedene Gase hat sie natürlich verschiedene Werte, die aber in leicht angebbarer Beziehung stehen. Ist m die Masse des angewendeten Gases, V sein Volumen, v das Volumen der Masseneinheit, so ist $v = V/m$, und aus

$$pV = pmv = A'$$

folgt, wenn man $A' = mA$ setzt,

$$pv = A \quad .$$

Darin bedeutet v also das Volumen der Masseneinheit.

Was die Abhängigkeit von A von der Temperatur betrifft, so hat Gay-Lussac gezeigt, daß A mit steigender Temperatur wächst und zwar pro Grad Celsius um $\alpha = \frac{1}{273}$ seines Wertes, so daß also $A = A_0(1 + \alpha t)$ gesetzt werden kann, wo $\alpha = 0{,}003665$ ist, und zwar hat α für ideale Gase diesen, für wirkliche Gase angenähert diesen Wert. Es ist also

$$pv = A_0(1 + \alpha t) \quad .$$

Die Konstante A_0 bezeichnet man als die Konstante des Mariotteschen Gesetzes für dieses Gas.

Führt man die absoluten Temperaturen

$$T = 273 + t = \frac{1}{\alpha} + t$$

ein, so kann man, indem man $A_0 \alpha = R$ setzt, schreiben:

$$pv = RT \quad ,$$

worin R die Konstante des Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes genannt wird.

Für den Eispunkt ist also

$$pv = A_0 \quad .$$

Sind also p und p_0 zwei Drucke, etwa in Atmosphären ausgedrückt, und sind v und v_0 die entsprechenden Volumina der Masseneinheit eines Gases, so ist bei 0°

$$pv = p_0 v_0 = A_0 \quad .$$

Nehmen wir also als p_0 den Druck von 1 Atmosphäre an und nehmen wir als Masse des Gases 1 g an, so ist $A_0 = p_0 v_0$, wo v_0 gleich dem Volumen von 1 g des Gases unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 0° C ist. Beziehen wir das spezifische Gewicht δ eines beliebigen Gases, wie gewöhnlich, auf Luft als Einheit, so ist das Volumen, welches 1 g desselben einnimmt, gleich $1/\delta$ von dem Volumen eines Gramm Luft, L_0. Es ist also für 1 g eines beliebigen Gases

$$A_0 = p_0 v_0 = \frac{p_0 L_0}{\delta} = \frac{A_l}{\delta} \quad ,$$

wo A_l die Konstante des Mariotteschen Gesetzes für Luft ist.

Nun ist das Volumen von 1 g Luft bei 0° und 1 Atm. Druck in Kubikzentimetern ausgedrückt:

$$L_0 = 773{,}3 \text{ ccm} \quad .$$

Ferner ist der Druck einer Atmosphäre in Dynen/cm² ausgedrückt:

$$p_0 = 76 \cdot 13{,}596 \cdot 981 = 1013{,}66 \cdot 10^3 \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}^2} \quad ,$$

also ist

$$A_l = 7838{,}6 \cdot 10^5 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec}^2} \qquad \text{und} \qquad A_0 = \frac{7836{,}6 \cdot 10^5}{\delta} \frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}^2} \quad .$$

Nehmen wir andererseits, wie es in der Technik noch üblich ist, das Kilogramm nicht als Masseneinheit, sondern als Gewichtseinheit, und nehmen wir dazu 1 m als Längeneinheit, so ist

$$p_0 = 760 \cdot 13{,}596 = 10333 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \quad .$$

Ferner ist $L_0 = 0{,}7733 \text{ m}^3$, also

$$A_t = 7986{,}8 \text{ kg} \cdot \text{m} \qquad \text{und} \qquad A_0 = \frac{7986{,}8}{\delta} \text{kg} \cdot \text{m} \quad .$$

Die Konstante R des MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes wird in diesen beiden Fällen:

$$R = \frac{7836{,}6 \cdot 10^5}{273} \frac{1}{\delta} = \frac{2871 \cdot 10^3}{\delta} \left(\frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec}^2 \text{ Grad}} \right)$$

oder

$$R = \frac{7986{,}8}{273} \frac{1}{\delta} = \frac{29{,}27}{\delta} \left(\frac{\text{m kg}}{\text{Grad}} \right) \quad .$$

3. Da die Dichtigkeit des Wasserstoffs (bezogen auf Luft) $\delta = 0{,}0695$ ist, so sind die angegebenen Konstanten im C.G.S.-System für Wasserstoff

$$A_H = \frac{7836{,}6 \cdot 10^5}{0{,}0695} = 11275 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec}^2} \right)$$

und

$$R_H = 4131 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec Grad}} \right) \quad .$$

Ist δ' die Dichtigkeit eines anderen Gases, bezogen auf Wasserstoff, so ist

$$A = \frac{A_H}{\delta'} \qquad \text{und} \qquad R = \frac{R_H}{\delta'} \quad .$$

Da die Dichtigkeit eines Gases, bezogen auf Wasserstoff, gleich dem halben Molekulargewicht μ ist,

$$\delta' = \frac{\mu}{2} \quad ,$$

so ist für ein beliebiges Gas bei 0^0.

$$p v = \frac{2 A_H}{\mu} = \frac{2255 \cdot 10^7}{\mu}$$

und bei beliebiger Temperatur

$$p v = \frac{2 R_H T}{\mu} = \frac{8262 \cdot 10^4 T}{\mu} \quad .$$

Bezeichnen wir daher das Volumen von 1 Grammolekül (μ Gramm) mit ω, so ist $\mu v = \omega$ und es wird

$$p \omega = 8262 \cdot 10^4 T$$

und das gilt für alle Gase.

Die Konstante des MARIOTTEschen Gesetzes für 1 Grammolekül ist also

$$= 2 A_H = 2255 \cdot 10^7 \left(\frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec}^2} \right) \quad ,$$

die des MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes,

$$= 2 R_H = 8262 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec}^2 \text{ Grad}} \right) \quad .$$

II. Die älteren Versuche über die Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz.

4. Die Frage, ob das MARIOTTEsche Gesetz streng gültig ist, d. h. ob bei allen Drucken und zugehörigen Volumina das Produkt pv konstant ist, wurde schon in der Mitte des 18. Jahrhunderts von MUSSCHENBROEK, SULZER, ROBISON durch Experimente zu beantworten gesucht, ohne daß eine Sicherheit gewonnen wurde. Auch blieb die Frage zu entscheiden, ob für andere Gase als Luft und namentlich für (ungesättigte) Dämpfe das Gesetz ebenfalls gültig wäre. Die letztere Frage wurde zuerst von OERSTED und SWENDTSEN[1], dann von DESPRETZ[2] verneinend beantwortet. Letzterer fand, daß schon bei 2 Atmosphären Druck bei Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyangas das Volumen stärker abnahm, als es nach dem MARIOTTEschen Gesetz sollte, so daß also das Produkt pv bei höheren Drucken kleiner wurde. Aber auch für Luft fand DESPRETZ, daß nur bis etwa 20 Atmosphären das MARIOTTEsche Gesetz gültig bleibt, bei höheren Drucken nahm auch hier das Produkt pv ab, die Luft nahm ein kleineres Volumen ein, als sie nach dem MARIOTTEschen Gesetz einnehmen sollte. Die nächste Untersuchung dieser Frage wurde von ARAGO und DULONG[3] im Verlaufe einer im Auftrage der französischen Akademie unternommenen Arbeit ausgeführt. Sie komprimierten die Luft ebenso wie MARIOTTE durch Quecksilberdruck in dem geschlossenen Schenkel einer U-förmigen Röhre, sorgten aber für konstante Temperatur, genaue Kalibrierung der Röhre und sorgfältige Ablesung. Ihr Resultat war, daß bis zu dem angewendeten Druck von 27 Atmosphären die Abweichungen von dem MARIOTTEschen Gesetz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen, so daß sie in diesen Grenzen das Gesetz für streng gültig hielten.

Für andere Gase als Luft bestimmte POUILLET[4] die Abweichung vom MARIOTTEschen Gesetz, indem er das Gesetz für Luft als streng gültig annahm, und in demselben Bade mehrere Röhren, mit Luft und anderen Gasen gefüllt, zusammen dem Drucke aussetzte. Seine Versuche gehen bis zu 100 Atm. Druck und er fand, daß Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd dem MARIOTTEschen Gesetz in derselben Genauigkeit folgen, wie Luft, daß dagegen die leicht koerziblen Gase, schweflige Säure, Ammoniak, Kohlensäure, Stickoxydul, ebenso Sumpfgas und Äthylen schon bei 3—4 Atm. merkliche Abweichungen von dem MARIOTTEschen Gesetz zeigen. Bezeichnet man mit v das Volumen, welches eine bestimmte Gasmenge unter irgend einem Drucke haben sollte, wenn es dem MARIOTTEschen Gesetz folgte, und mit v' das von POUILLET beobachtete Volumen für diesen Druck, so nimmt der Quotient v'/v mit wachsendem Drucke fortwährend ab, was anzeigt, daß diese Gase stärker komprimiert werden, als es dem MARIOTTEschen Gesetz entspricht. So ergab sich der Quotient v'/v für

Druck in Atmosphären	1	5	10	20	40	83
Kohlensäure	1,000	0,989	0,965	0,919	0,739	—
Stickoxydul	1,000	0,983	0,956	0,896	0,732	—
Sumpfgas	1,000	0,992	0,981	0,956	0,940	—
Äthylen	1,000	0,986	0,972	0,955	0,919	0,850

Für Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd ergab

[1] H. CH. OERSTED und SWENDTSEN, Edinburgh. Journ. of science 4. 224. 1826. — [2] B. DESPRETZ, Ann. chim. phys. (2) 34. 1827. — [3] Exposé des recherches faites par l'ordre de l'Académie royale des sciences pour déterminer les forces elastiques de la vapeur d'eau à de hautes températures par PRONY, ARAGO, GIRARD, DULONG, Mém. de l'Acad. 10. 193. 1831. — [4] C. S. M. POUILLET, Eléments de Phys. 4. Aufl. 1. 327.

sich natürlich aus diesen Versuchen nichts Direktes über ihre Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz, außer das eine, daß diese Abweichungen bei allen von derselben Größe sind. Es beweist das jetzt die verhältnismäßige Ungenauigkeit der POUILLETschen Versuche.

5. Die Frage kam nun in die Hände von REGNAULT und wurde von ihm mit gewohnter Meisterschaft und Exaktheit behandelt. REGNAULT[1] änderte die MARIOTTEsche Beobachtungsmethode derartig ab, daß die Beobachtungsfehler nicht, wie früher, einen um so größeren Einfluß erhalten konnten, je höhere Drucke man anwendete. Auch er bediente sich eines U-förmigen Rohres. Der offene Schenkel desselben war 36 m lang, während der geschlossene, von 3 m Länge genau kubiziert war und zwei Marken trug, welche ein bestimmtes Volumen, das als 1 angenommen wurde, und ein anderes halb so großes kennzeichneten. Es wurde nun das Volumen 1 mit Luft von 1 Atmosphäre gefüllt, und durch Zugießen von Quecksilber die Luft auf das Volumen $^1/_2$ komprimiert. Die dazu nötige Höhe der Quecksilbersäule wurde gemessen. Bei einem zweiten Versuch wurde das ganze Volumen 1 mit Luft von 2 Atmosphären gefüllt, durch Einpumpen mittels einer Druckpumpe, und wieder die Höhe der Quecksilbersäule bestimmt, welche das Volumen auf die Hälfte reduzierte. Weiter wurde ursprünglich das Volumen 1 mit Luft von 4 Atmosphären gefüllt u. s. w. Bezeichnet man das Volumen 1 mit V_0 und den zugehörigen Druck mit P_0, das Volumen $^1/_2$ mit V_1 (in den Experimenten war V_1 nur nahezu $= V_0/2$, die Abweichungen wurden gemessen) und den zugehörigen Druck mit P_1, so müßte, wenn das MARIOTTEsche Gesetz richtig wäre, $V_0 P_0 = V_1 P_1$ oder $V_0 P_0 / V_1 P_1 = 1$ sein. Falls aber die Gase bei höheren Drucken stärker komprimierbar sind, als es dieses Gesetz verlangt, so entspricht dem Volumen $V_1 = V_0/2$ ein Druck $P_1 < 2 P_0$, es wird also $V_1 P_1 < V_0 P_0$, oder $V_0 P_0 / V_1 P_1$ wird größer als 1. In der Tat fand nun REGNAULT, daß selbst bei Luft schon bei $P_1 = 2$ Atm. der bezeichnete Quotient größer als 1 wurde und daß die Abweichung von dem Werte 1 immer größer wurde, je höher der Druck wurde. Bezeichnet P_0 den Anfangsdruck (in mm Quecksilber) in jedem Versuch, so ergeben sich bei Luft folgende Zahlen, als Beispiele aus dem großen von REGNAULT angegebenen Zahlenmaterial:

Luft					
Druck in mm Hg	$\frac{P_0 V_0}{P_1 V_1}$	Druck in mm Hg	$\frac{P_0 V_0}{P_1 V_1}$	Druck in mm Hg	$\frac{P_0 V_0}{P_1 V_1}$
$P_0 = 738{,}72$ $P_1 = 1476{,}25$	1,001414	$P_0 = 4140{,}82$ $P_1 = 8177{,}48$	1,003253	$P_0 = 6387{,}41$ $P_1 = 12725{,}02$	1,004611
$P_0 = 2112{,}53$ $P_1 = 4209{,}48$	1,002765	$P_0 = 4219{,}05$ $P_1 = 8404{,}11$	1,003336	$P_0 = 9336{,}41$ $P_1 = 18551{,}09$	1,006366
$P_0 = 2068{,}20$ $P_1 = 4127{,}82$	1,002709	$P_0 = 6770{,}15$ $P_1 = 13483{,}48$	1,004286	$P_0 = 11472{,}00$ $P_1 = 20969{,}42$	1,006619

Obschon also die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz nicht bedeutend sind, sind sie doch sicher vorhanden und es zeigt sich, daß die Luft um so stärker komprimierbar ist, je höher der Druck wird.

Ganz entsprechende Resultate ergaben sich für Stickstoff und Kohlensäure, welche in folgenden Tabellen enthalten sind, wobei nur P_0 angegeben ist. P_1 ist immer nahezu $= 2 P_0$.

[1] V. REGNAULT, Mém. de l'Institut 21. 329. 1847.

Stickstoff					
$P_0 =$	753,96	1159,26	2159,36	3030,22	4953,92
$\frac{V_0 P_0}{V_1 P_1} =$	1,001012	1,001074	1,001097	1,001950	1,002952
$P_0 =$	5957,96	7294,47	8628,54	9767,42	10981,42
$\frac{V_0 P_0}{V_1 P_1} =$	1,003271	1,003770	1,004768	1,005147	1,006456

Kohlensäure								
$P_0 =$	764,03	1414,77	2164,81	3186,13	4879,77	6820,22	8393,68	9620,06
$\frac{V_0 P_0}{V_1 P_1} =$	1,007597	1,012318	1,018973	1,028494	1,045625	1,066137	1,084278	1,099830

Man sieht, daß Stickstoff etwas geringere, Kohlensäure sehr viel stärkere Abweichungen zeigt wie Luft, aber in demselben Sinne.

Dagegen ergaben sich bei Wasserstoff Abweichungen in gerade entgegengesetztem Sinne. Um das Volumen von Wasserstoff auf die Hälfte zu vermindern, braucht man mehr als den doppelten Druck. Es wird also der Quotient $V_0 P_0 / V_1 P_1$ in diesem Falle kleiner als 1, wie folgende Tabelle zeigt:

Wasserstoff						
$P_0 =$	2211,18	3989,47	5845,18	7074,96	9147,61	10361,88
$\frac{V_0 P_0}{V_1 P_1} =$	0,998584	0,996961	0,996121	0,994697	0,993258	0,992327

Die wirklichen Gase entfernen sich also von dem idealen Gaszustand um so mehr, unter je höherem Drucke sie stehen und zwar Wasserstoff im entgegengesetzten Sinne wie die anderen Gase. Ebenso wie für die genannten vier Gase hat REGNAULT noch die einschlägigen Verhältnisse bei Sauerstoff, Kohlenoxyd, Stickoxydul und Stickoxyd bis zu dem Drucke von 8 Atmosphären bestimmt. Er stellte seine Beobachtungen durch eine Interpolationsformel von folgender Form dar. Es sei

$$\frac{P_1}{P_0} = r \quad , \qquad \frac{V_0}{V_1} = m \quad ,$$

dann setzt er

$$\frac{r}{m} = 1 + A(m-1) + B(m-1)^2 \quad .$$

Die Drucke P_1 und P_0 sind in Metern Quecksilber ausgedrückt und als Einheit des Volumens das unter 1 m Druck bei 0^0 angenommen. Ähnliche Interpolationsformeln sind von JOCHMANN[1], SCHRÖDER VAN DER KOLK[2], RANKINE[3] und BLASERNA[4] aufgestellt worden. REGNAULT[5] hat noch weiter einige leicht koerzible Gase im Bereich von 2 Atmosphären untersucht und bei ihnen starke Abweichungen in demselben Sinne wie bei Luft gefunden. Es ergab sich in diesem Intervall für

[1] E. JOCHMANN, SCHLÖMILCHs Ztschr. f. Math. u. Phys. **5.** 106. 1860. — [2] H. W. SCHRÖDER VAN DER KOLK, POGG. Ann. **116.** 429. 1862; **126.** 333. 1865. — [3] W. J. M. RANKINE, Phil. Mag. (4) **2.** 527. 1851. — [4] P. BLASERNA, POGG. Ann. **126.** 594. 1865. — [5] V. REGNAULT, Mém. de l'Acad. **26.** 260. 1847.

Name des Gases	$\frac{P_0 V_0}{P_1 V_1}$	Name des Gases	$\frac{P_0 V_0}{P_1 V_1}$	Name des Gases	$\frac{P_0 V_0}{P_1 V_1}$
Luft	1,00215	Stickoxydul . . .	1,00651	Ammoniak . . .	1,01881
Stickoxyd . . .	1,00285	Kohlensäure . .	1,00722	Schweflige Säure .	1,02088
Kohlenoxyd . . .	1,00293	Chlorwasserstoff .	1,00925	Cyan	1,02353
Grubengas . . .	1,00634	Schwefelwasserstoff	1,01083		

Diese Zahlen gelten für eine Temperatur von 7,9°.

III. Die Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz in großen Druckintervallen.

6. Eine wesentlich neue Tatsache auf diesem Gebiet wurde zuerst von NATTERER [1] gefunden. Wenn man aus den bisherigen Versuchen vermuten konnte, daß die Luft und die ihr ähnlichen Gase um so stärkere Abweichungen von dem MARIOTTEschen Gesetz, immer in demselben Sinne der stärkeren Kompressibilität zeigen würden, je höher die Drucke steigen, so zeigte NATTERER zuerst, daß im Gegenteil bei hohen Drucken eine Abnahme der Kompressibilität stattfinde, daß bei hohen Drucken die Luft und die anderen Gase dasselbe Verhalten zeigen, wie Wasserstoff. In REGNAULTs Bezeichnungsweise heißt dies: Der Quotient $P_0 V_0 / P_1 V_1$ ist zuerst größer als 1 und wächst mit wachsendem P. Dieses Wachsen wird aber allmählich geringer, die Quotienten fallen wieder und werden schließlich sogar ganz erheblich kleiner als 1. NATTERER hat dieses Verhalten zuerst gefunden, indem er versuchte, durch hohen Druck Luft, Stickstoff, Sauerstoff u. s. w. flüssig zu machen. Es gelang ihm dies nicht, obwohl er bis zu über 3000 Atmosphären ging. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, daß die Gase bei hohen Drucken viel weniger komprimierbar seien, als es das MARIOTTEsche Gesetz verlangt. Wenn man durch 1 Atmosphäre in einen bestimmten Raum das Volumen 1 der folgenden Gase drücken kann, so wird man durch den Druck von 3600 Atmosphären nicht, wie es das MARIOTTEsche Gesetz verlangt, 3600 Volumina hineindrücken können, sondern

für Stickstoff nur . .	710 Vol.	Leuchtgas nur . .	850 Vol.
Kohlenoxyd „ . .	730 „	Wasserstoff „ . .	1040 „
Luft „ . .	800 „		

In der folgenden Arbeit gab NATTERER quantitative Resultate. Er pumpte die Gase in die eiserne Flasche seines Kompressionsapparats und maß den Druck, indem er vermittelst eines Hebels ein Ventil an der Flasche durch Gewichte geschlossen hielt. Die Gewichte gaben den Druck. Nach Füllung der Flasche bis zum Maximaldruck ließ er durch eine Rohrleitung langsam Gas austreten in eine mit Wasser gefüllte Glocke, deren Volumen zehnmal so groß war, wie das der Flasche. Wenn das MARIOTTEsche Gesetz richtig wäre, so würde das Austreten von 10 Volumina unter 1 Atmosphäre in der Flasche eine Druckabnahme von 10 Atmosphären bewirken. Tatsächlich nahm aber der Druck in der Flasche sehr viel stärker ab, wodurch angezeigt wird, daß die Gasmenge, die 10 Volumen unter 1 Atmosphäre einnimmt, bei diesem hohen Drucke viel mehr als 10 Atm. braucht, um das Volumen 1 einzunehmen, daß also der Druck rascher wächst, als das Volumen abnimmt, d. h., daß eine Abweichung vorhanden ist, wie sie REGNAULT für den Wasserstoff konstatiert hat. Die Abweichungen sind äußerst beträchtlich. Bezeichnet man mit P_0 den Anfangsdruck von 78 Atmosphären (bei anderen Gasen von 76 oder 77 Atmosphären) — die geringen Abweichungen bei

[1] J. O. NATTERER, Wien. Ber. **5**. 351. 1850; **6**. 557. 1850; **12**. 199. 1854.

noch niedrigeren Drucken können durch diese Methode nicht gemessen werden — und mit V_0 das bei P_0 vorhandene Volumen des Gases, so ergaben sich entsprechend den REGNAULTschen Bezeichnungen, nach denen P ein höherer Druck und V das zugehörige Volumen ist, aus NATTERERs Beobachtungen für $P_0 V_0 / PV$ folgende Zahlen:

Wasserstoff

P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$
78	1,000	505	0,788	1015	0,619	1508	0,516	1995	0,450	2423	0,400
100	0,980	608	0,753	1104	0,596	1623	0,497	2098	0,437	2505	0,390
209	0,899	706	0,719	1194	0,576	1701	0,486	2154	0,431	2594	0,381
300	0,860	799	0,688	1292	0,556	1821	0,471	2213	0,424	2689	0,372
408	0,828	903	0,651	1398	0,535	1904	0,461	2347	0,408	2790	0,361

Stickstoff

P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$
75	1,000	515	0,747	1035	0,507	1546	0,385	2046	0,315	2654	0,262
96	0,989	600	0,690	1159	0,470	1640	0,369	2156	0,304	2790	0,253
206	0,946	695	0,640	1228	0,452	1738	0,354	2272	0,293		
306	0,900	801	0,593	1300	0,435	1838	0,340	2394	0,282		
403	0,831	928	0,544	1458	0,401	1940	0,322	2522	0,272		

Atmosphärische Luft

P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$
76	1,000	504	0,785	941	0,548	1413	0,422	1943	0,337	2531	0,279
107	0,991	610	0,715	1047	0,512	1570	0,392	2051	0,324	2659	0,269
206	0,951	713	0,653	1101	0,496	1656	0,378	2165	0,312	2790	0,260
300	0,920	796	0,610	1212	0,466	1747	0,364	2283	0,300		
401	0,863	843	0,588	1340	0,437	1843	0,350	2405	0,289		

Kohlenoxyd

P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$
77	1,000	629	0,727	1264	0,464	1867	0,352	2627	0,273
188	0,993	732	0,665	1338	0,446	1974	0,338	2790	0,261
204	0,965	814	0,623	1416	0,428	2088	0,324		
307	0,935	911	0,578	1584	0,396	2209	0,311		
408	0,900	1016	0,538	1674	0,380	2339	0,298		
515	0,810	1133	0,500	1767	0,366	2477	0,285		

Sauerstoff

P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$	P Atm.	$\frac{P_0 V_0}{PV}$
77	1,000	310	0,958	614	0,793	923	0,625	1218	0,523
188	0,994	407	0,926	700	0,739	1010	0,590	1354	0,485
210	0,986	517	0,864	800	0,684	1106	0,558		

Es nimmt also bei allen untersuchten Gasen das Produkt PV bei diesen enormen Drucken äußerst stark zu, die Gase verhalten sich mithin bei hohen Drucken alle gleich und zwar so, wie sich Wasserstoff schon von Anfang an verhält.

7. Dieselbe Erscheinung wurde 1870 von CAILLETET[1] in genauerer Weise festgestellt. Er brachte die Gase in eine Kapillare, welche innen vergoldet war und in welche von unten Quecksilber hineingepreßt wurde. Durch ein DESGOFFEsches Manometer wurde der Druck gemessen. Der Stand des Quecksilbers in der Kapillare, also das Volumen des Gases, wurde durch die Ablösung des Goldes erkannt. So fand CAILLETET bei 15° C für Wasserstoff und Luft folgende Resultate, die er in der Bezeichnungsweise von REGNAULT darstellte.

Druck P	Wasserstoff $\frac{P_0 V_0}{PV}$	Luft $\frac{P_0 V_0}{PV}$	Druck P	Wasserstoff $\frac{P_0 V_0}{PV}$	Luft $\frac{P_0 V_0}{PV}$
60 Atm.	0,9810	1,0131	350 Atm.	0,8587	0,9047
80 „	—	1,0118	400 „	0,8347	0,8672
90 „	—	1,0106	450 „	0,8136	0,8265
100 „	0,9552	1,0098	500 „	0,7893	0,7927
150 „	0,9372	1,0047	550 „	0,7701	0,7502
200 „	0,9158	0,9990	605 „	0,7580	0,7215
250 „	0,9001	0,9792	660 „	—	0,6895
300 „	0,8761	0,9465	705 „	—	0,6660

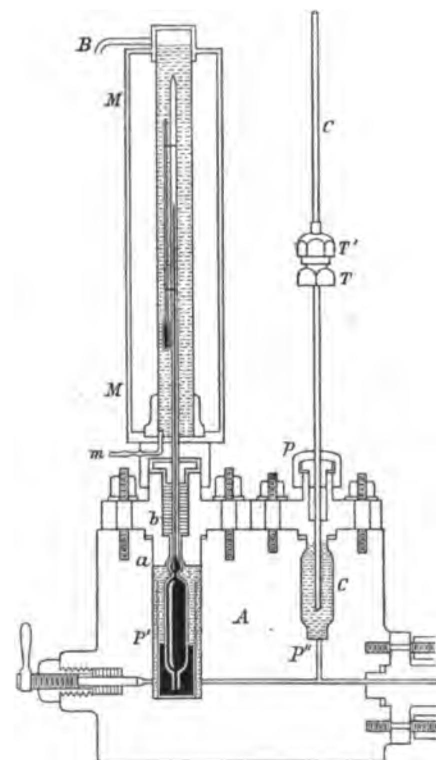
Hierbei wurde also zum erstenmal bei Luft gezeigt, daß der Quotient $P_0 V_0 / PV$ bei gewissem Drucke ein Maximum, also PV Minimum hat. Bei seinen späteren Untersuchungen[2] bediente sich CAILLETET zur Druckmessung direkt eines Quecksilbermanometers von 250 m Länge und 3 mm innerem Durchmesser und arbeitete in einem Schacht bei Buttes-aux-Cailles von 560 m Tiefe, der mit stagnierendem Wasser gefüllt war. Die Röhre mit dem zu untersuchenden Gase, das Piezometer, war wieder innen vergoldet, und das hineinsteigende Quecksilber löste das Gold auf, so daß man nach dem Versuch das Volumen des komprimierten Gases bestimmen konnte. CAILLETET experimentierte mit Stickstoff und fand folgende Werte für die Drucke P (in Metern Quecksilber), und die entsprechenden Volumina V (in willkürlichem Maße) bei den Temperaturen 15—17°. Aus diesen Zahlen ist das Produkt PV berechnet.

Druck P in m Hg	Volumen V	PV	Druck P in m Hg	Volumen V	PV
39,359	207,93	8184	99,188	86,06	8536
44,264	184,20	8153	109,119	77,70	8484
49,271	162,82	8022	114,119	76,69	8751
49,566	161,85	8022	124,122	71,36	8857
59,462	132,86	7900	144,241	62,16	8966
64,366	123,53	7951	149,205	59,70	8907
69,367	115,50	8011	154,224	58,18	8973
74,330	108,86	8091	164,145	54,97	9023
79,234	103,00	8162	174,100	52,79	9191
84,388	97,97	8267	181,985	51,27	9330
89,231	93,28	8323			

Das Produkt PV zeigt also ein Minimum bei etwa 60 m Quecksilber. Bei diesem Drucke ist also das Volumen V relativ am kleinsten, ist das Gas relativ am meisten komprimiert, bei höheren und niederen Drucken ist die Kompressi-

[1] L. CAILLETET, C. R. 70. 1131. 1870. — [2] L. CAILLETET, C. R. 88. 61. 1879.

bilität geringer. Dadurch sind die Resultate REGNAULTs und NATTERERs in Einklang gebracht. Dieses Resultat von CAILLETET wurde auch von AMAGAT[1] bei Stickstoff gefunden, indem er dieses Gas als Grundlage für spätere Untersuchungen sorgfältigen Messungen unterwarf.



Figur 419.

8. Die ausführlichsten und sorgfältigsten Versuche über die Zusammendrückung der Gase rühren von AMAGAT her, der von 1878 an viele Jahre hindurch diese Untersuchungen fortsetzte.[2] Im Jahre 1893 gab er eine Zusammenstellung derjenigen Beobachtungen[3], bei denen er bis zu Drucken von 3000 Atm. und Temperaturen von nahezu 300° fortschritt.

Bei den ersten Versuchen diente als Manometer ein offenes Stahlrohr von 340 m, das aus Sektionen von je 25 m Länge bestand, und zuerst in Lyon an einem Abhang, später aber in einem Schacht einer Kohlengrube bei St. Etienne aufgestellt wurde. Die Versuchsanordnung ist in Figur 419 skizziert. Durch eine Glyzerinpumpe wurde das Quecksilber im Versuchsrohr P', dessen oberer Teil von einem Heizmantel umgeben war und zugleich in das offene Manometer CC getrieben. Als Normalsubstanz wurde atmosphärischer (also argonhaltiger) Stickstoff genommen. Die Resultate über pv für Stickstoff, auf die sich viele andere Beobachtungen beziehen, sind von TRAVERS[4] in folgender Tabelle, zugleich mit denen von REGNAULT, zusammengefaßt worden. Sie beziehen sich auf 15° C.

Stickstoff					
p (m Hg)	pv	p (m Hg)	pv	p (m Hg)	pv
0,76	1,0000	70	0,9927	150	1,0480
5	0,9981	80	0,9958	160	1,0566
10	0,9963	90	0,9993	170	1,0655
20	0,9930	100	1,0066	180	1,0752
30	0,9908	110	1,0148	190	1,0860
40	0,9896	120	1,0233	200	1,0970
50	0,9897	130	1,0314	210	1,1085
60	0,9908	140	1,0397	220	1,1207

Der Stickstoff zeigt also bei etwa 45 m Quecksilber (59,2 Atm.) das Minimum von pv.

[1] E. H. AMAGAT, C. R. **87.** 432. 1878; **88.** 336. 1879. — [2] E. H. AMAGAT, C. R. **87.** 432. 1878; **88.** 336. 1879; Ann. chim. phys. **19.** 345. 1880; **22.** 353. 1881; **28.** 456. 464. 1883. — [3] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29.** 68. 1893. — [4] M. W. TRAVERS, Experimentelle Untersuchung von Gasen 1905. p. 173. (Fig. 419 ist aus diesem Werke entnommen.

Später verglich AMAGAT[1] eine Reihe anderer Gase, Sauerstoff, Luft, Kohlenoxyd, Sumpfgas und Äthylen nach der POUILLETschen Methode mit Stickstoff. Die zu vergleichenden Gase wurden in zwei Manometer aus Kristallglas eingeschlossen und empfingen den Druck gemeinschaftlich durch eine Schraube.

Die Röhren konnten einen Druck bis zu 500 Atm. aushalten. Die Temperaturen blieben zwischen 18 und 22°. Es ergab sich für alle Gase ein Minimum von pv, und zwar lag dieses Minimum, welches sich aber bei verschiedenen Temperaturen wesentlich verschiebt, bei folgenden Drucken:

Stickstoff . . .	45 m Quecksilber	Kohlenoxyd . .	50 m Quecksilber
Sauerstoff . . .	100 „ „	Sumpfgas . . .	120 „ „
Luft	65 „ „	Äthylen	65 „ „

Bei Äthylen schwankt das Verhältnis $p_0 v_0 / pv$ zwischen 2,218 und 0,387 so daß Äthylen dreimal stärker oder weniger stark komprimierbar ist, als es nach dem MARIOTTEschen Gesetz sein sollte.

9. Die Frage, wie sich die Abweichungen der Gase vom MARIOTTEschen Gesetz bei verschiedenen Temperaturen verhalten, ist ebenfalls zuerst von AMAGAT in einigen Arbeiten studiert worden. Seine ersten Versuche[2] bezogen sich auf schweflige Säure, Ammoniak, Kohlensäure und Luft und ergaben im Intervall von 1—3 Atm. folgende Werte für $p_0 v_0 / pv$ bei verschiedenen Temperaturen, aber nahezu gleichem Anfangsdruck p_0:

	$\frac{p_0 v_0}{pv}$ niedere Temp.		$\frac{p_0 v_0}{pv}$ höhere Temp.	
Schweflige Säure, 1. Versuch . .	15,3°	1,0188	98,4°	1,0057
„ „ 2. „ . .	15,5	1,0182	97,8	1,0051
Ammoniak, 1. Versuch	7,7	1,0125	98,0	1,0048
„ 2. „	6,1	1,0129	98,4	1,0051
Kohlensäure, 1. Versuch	8,5	1,0061	98,1	1,0026
„ 2. „	9,0	1,0064	98,4	1,0021
Luft, 1. Versuch	7,2	1,0010	98,8	1,0001
„ 2. „		—	97,5	0,9998

Es geht aus diesen Zahlen hervor, daß die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz um so geringer werden, je höher die Temperatur ist. Später untersuchte AMAGAT[3] direkt nach der REGNAULTschen Methode die Abweichungen bei Luft und Wasserstoff bis 320° im Intervall von 1—2 Atm. und fand, was durch alle folgenden Versuche bestätigt wird, daß alle Gase sich mit steigender Temperatur dem idealen Gaszustand nähern. Es hat also eine Erhöhung der Temperatur nicht denselben Effekt wie eine Erhöhung des Druckes; letztere bringt Abweichungen hervor, wie sie beim Wasserstoff von Anfang an existieren, erstere macht alle Abweichungen verschwinden.

Dasselbe Resultat fand auch WINKELMANN[4] für Äthylen, welches er im Intervall von 1—3 Atm. bei Temperaturen von 0 und 100° untersuchte und wobei er, um mit kleinen Apparaten genau arbeiten zu können, die Volumenänderung durch eine Bestimmung des Gewichts von ausgeflossenem Quecksilber scharf meßbar machte. Das Nähere über seine Methode übergehend, sind im folgenden seine Resultate angegeben. Es ergab sich für:

[1] E. H. AMAGAT, C. R. **89.** 437. 1879. — [2] E. H. AMAGAT, C. R. **68.** 1170. 1869; **71.** 67. 1870; **73.** 143. 1872. — [3] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (4) **28.** 274. 1873. — [4] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **5.** 92. 1878.

Äthylen bei 0°		Äthylen bei ca. 100°		
p	$\frac{p_0 v_0}{p v}$	p	$\frac{p_0 v_0}{p v}$	Temperatur
781,94 1406,97	1,00545	746,65 1451,32	1,00265	99,537°
748,70 1424,2	1,00588	746,65 1451,79	1,00281	99,537
714,29 1481,61	1,00589	783,52 1456,69	1,00285	99,181
714,29 2067,82	1,0139	746,65 2088,93	1,00381	99,587
714,29 2067,95	1,00965	746,65 2084,40	1,00378	99,537
724,23 2078,45	1,01026	738,52 2078,02	1,00428	99,181

In allen Fällen weicht also bei höherer Temperatur das Äthylen weniger vom MARIOTTEschen Gesetz ab als bei niedriger.

10. Eine Reihe weiterer Versuche über die Zusammendrückbarkeit von Gasen bei verschiedenen Temperaturen hat ROTH[1] publiziert. Er füllte eine Röhre mit Stickstoff, eine andere mit dem zu untersuchenden Gase, setzte beide demselben Drucke aus und maß die Volumina. Das reziproke Volumen des Stickstoffs diente ihm direkt als Maß für den Druck, da Stickstoff verhältnismäßig geringe Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz zeigt. Es ergaben sich für die untersuchten Gase starke Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz, die aber durchweg bei höheren Temperaturen geringer wurden. Aus den von ROTH aufgezeichneten Interpolationstabellen ergaben sich folgende Werte von $p_0 v_0 / p v$ für die einzelnen Gase bei verschiedenen Temperaturen.

1. Kohlensäure.

Temperatur t =	18,5	49,5	99,8	183,8°
p_0 = 20 Atm. p = 50 „	1,3635	1,1795	1,0822	1,0274

2. Schweflige Säure.

Temperatur t =	0	58,0	99,6	183,2°
p_0 = 10 Atm. p = 14 „	1,5134	1,0503		
p_0 = 28 „ p = 40 „		1,3430	1,0912	

3. Äthylen.

Temperatur t =	18,0	50,2	99,6	183,2°
p_0 = 25 Atm. p = 50 „	1,2222	1,1146	1,0878	1,0451

4. Ammoniak.

Temperatur t =	99,6	183,0°
p_0 = 20 Atm. p = 60 „	1,5880	1,1207

[1] F. ROTH, WIED. Ann. 11. 1. 1880.

Im übrigen zeigen die von ROTH untersuchten Gase bis zu den angewendeten Drucken (im Maximum 160 Atm.) nicht das von CAILLETET beobachtete Minimum von pv. Im Gegenteil nehmen die Werte von pv regelmäßig ab. Es ergaben sich z. B. für Kohlensäure bei 183,2° folgende zusammengehörige Werte von p und pv:

Kohlensäure bei 183,2°

p (Atm.)	pv	p (Atm.)	pv	p (Atm.)	pv
13,06	9939	20,64	9761	45,81	9341
14,23	9934	23,12	9738	68,59	9136
15,55	9893	26,73	9658	87,94	8741
17,07	9849	32,09	9558	106,33	8727
18,73	9815	38,14	9504	130,55	8400

11. Dieser scheinbare Widerspruch wurde jedoch durch eine weitere Untersuchung von AMAGAT[1] aufgeklärt, in welcher die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 100° aber bis zu Drucken von 320 m Quecksilber gemessen wurden. Und zwar wurden dabei die Gase: Stickstoff, Wasserstoff, Sumpfgas, Äthylen und Kohlensäure untersucht. Der Apparat war ähnlich eingerichtet wie derjenige, welcher zu seinen oben erwähnten Versuchen mit höheren Drucken gedient hatte, die Drucke wurden mit Stickstoffmanometern gemessen. In ausführlichen Tabellen und in Kurven wurde der Gang des Produkts pv mit wachsendem Drucke und zwar bei 5—10 verschiedenen Temperaturen dargestellt. Einige Zahlen dieser Tabellen sind folgende.

Stickstoff.

p	17,7°	30,1°	50,4°	75,5°	100,1°
30 m	2745	2875	3080	3330	3575
60	2740	2875	3100	3360	3610
100	2790	2930	3170	3445	3695
200	3075	3220	3465	3750	4020
320	3525	3675	3915	4210	4475

Wasserstoff.

p	17,7°	40,4°	60,4°	81,1°	100,1°
30 m	2830	3045	3235	3430	3610
100	2985	3200	3400	3620	3780
200	3240	3465	3685	3870	4055
320	3550	3780	3890	4200	4385

Sumpfgas.

p	14,7°	29,5°	40,6°	60,1°	79,8°	100,1°
40 m	2515	2685	2830	3060	3290	3505
100	2275	2480	2640	2935	3180	3435
140	2260	2480	2655	2940	3190	3460
230	2560	2730	2880	3150	3385	3650

[1] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (5) **22.** 353. 1881.

Äthylen.

p	16,3°	20,3°	30,1°	40,0°	50,0°	60,0°	70,0°	79,9°	89,9°	100,0°
30 m	1950	2055	2220	2410	2580	2715	2865	2970	3090	3225
70	880	945	1110	1340	1675	1920	2150	2365	2560	2740
100	1150	1200	1275	1380	1535	1690	1895	2105	2335	2515
130	1415	1455	1525	1620	1725	1840	2000	2150	2320	2480
200	2030	2065	2115	2200	2290	2390	2490	2600	2715	2835
320	3035	3065	3125	3200	3285	3375	3470	3545	3625	3710

Kohlensäure.

p	18,2°	35,1°	40,2°	50,0°	60,0°	70,0°	80,0°	90,2°	100°
30 m	flüssig	2360	2460	2590	2730	2870	2995	3120	3225
70	„	725	950	1530	1890	2155	2380	2570	2750
100	760	870	920	1065	1315	1630	1940	2200	2425
130	955	1060	1115	1190	1315	1505	1735	1980	2190
170	1210	1310	1360	1430	1520	1645	1780	1975	2135
200	1405	1500	1550	1615	1705	1810	1930	2075	2215
320	2135	2240	2280	2360	2440	2525	2620	2725	2830

Aus der Diskussion dieser Zahlen findet AMAGAT, daß diese Gase zwei verschiedenen Typen und einem Zwischentypus angehören. Den einen Typus bildet der Wasserstoff, bei welchem der Wert von pv beständig und fast geradlinig mit p wächst bei allen Temperaturen. Den entgegengesetzten Typus bilden Äthylen und Kohlensäure. Bei diesen nimmt pv zuerst rasch ab, um ein Minimum zu erreichen, welches bei verschiedenen Temperaturen an verschiedenen Stellen liegt, und dann weiter zu steigen. Dieses Minimum rückt bei höheren Temperaturen zu höheren Drucken vor, wird aber dabei immer weniger scharf. Folgende Tabelle gibt die Lage des Minimums von pv für Äthylen und Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen:

Äthylen.

Temperatur	16,3	20,3	30,1	40,0	50,0	60,0	70,0	79,9	89,9	100°
Druck	55	60	79	80	88	95	100	105	115	120 m

Kohlensäure.

Temperatur	35,1	40,2	50,0	60,00	70,0	80,00	90,2	100,0°
Druck	70	80	98	115	130	140	150	160 m

Die dem Zwischentypus angehörenden Gase, Sumpfgas und Stickstoff, zeigen durch den Verlauf der Werte von pv an, daß sie bei genügend niedrigen Temperaturen ebensolche tiefe Minima aufweisen werden, wie Äthylen und Kohlensäure. Das Endergebnis dieser sorgfältigen Versuche ist wieder, daß in jedem Falle die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz — nach der einen oder anderen Richtung hin — um so geringer werden, je höher die Temperatur steigt.

12. Die verschiedenen Gase zeigen also, wenn man große Intervalle des Druckes und der Temperatur ins Auge faßt, durchaus das gleiche Verhalten. Dabei ist aber zu beachten, daß unter Umständen bei hohen Drucken und innerhalb bestimmter Temperaturintervalle die Gase gar nicht gasförmig bleiben, sondern zu Flüssigkeiten sich kondensieren. Und zwar tritt das unter allen Umständen ein, wenn die Temperatur, bei der die Gase untersucht werden, unterhalb ihrer kritischen Temperatur liegen und wenn dabei der Druck hoch genug getrieben wird. Eine vollständige Untersuchung der Zusammen-

drückbarkeit von Gasen muß also auch die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten mit umfassen.

13. Solche vollständige Untersuchungen für eine Reihe von Substanzen in sehr großem Druck- und Temperaturintervall hat AMAGAT[1] ausgeführt. Um dabei zu weit höheren Drucken überzugehen, war die Hauptaufgabe, einen passenden und genauen Apparat zur Messung der Drucke zu konstruieren. AMAGAT wendete dafür das Manometer an, welches als DESGOFFEsches Manometer bekannt ist, welches aber erst durch ihn zu einem genauen Meßinstrument eingerichtet wurde (Manomètre a pistons libres). Dasselbe ist bekanntlich nach dem Prinzip einer hydraulischen Presse eingerichtet, nur daß umgekehrt durch dieselbe der Druck nicht erhöht, sondern erniedrigt wird. Der zu messende hohe Druck wirkt auf einen Zylinder von kleiner Fläche und überträgt sich auf einen Zylinder von großer Fläche, durch welchen Quecksilber in eine Röhre getrieben wird. Der Druck reduziert sich durch das Manometer im Verhältnis der Querschnitte.[2] Für die hohen Drucke konnte nicht mehr ein Piezometerrohr aus Glas benutzt werden, welches nur einseitigen Druck erhielt, sondern es mußte außen und innen unter gleichem Drucke stehen. Um die Volumina abzulesen, wurden elektrische Kontakte im Piezometerrohr angebracht. AMAGAT dehnte diese Versuche auf Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Luft, Kohlensäure, Äthylen aus und zwar bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 258°.

14. Die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz lassen sich am besten und charakteristischsten darstellen, wenn man den Wert von pv selbst als Funktion des Druckes bei jeder Temperatur ausdrückt. Nimmt man als Druckeinheit 1 Atm. und als Volumeneinheit dasjenige Volumen, welches 1 g der Substanz bei 0° und 1 Atm. Druck hat, so wäre bei Gültigkeit des MARIOTTEschen Gesetzes für 0° $pv = 1$ und zwar für jeden Druck. Bei irgend einer höheren Temperatur t wäre $pv = (1 + \alpha t)$. Stellt man also Kurven dar, welche als Abszissen die Drucke p und als Ordinaten die Werte von pv haben, so würden bei Gültigkeit des MARIOTTEschen Gesetzes diese gerade Linien ergeben müssen, welche der Abszissenachse parallel sind.

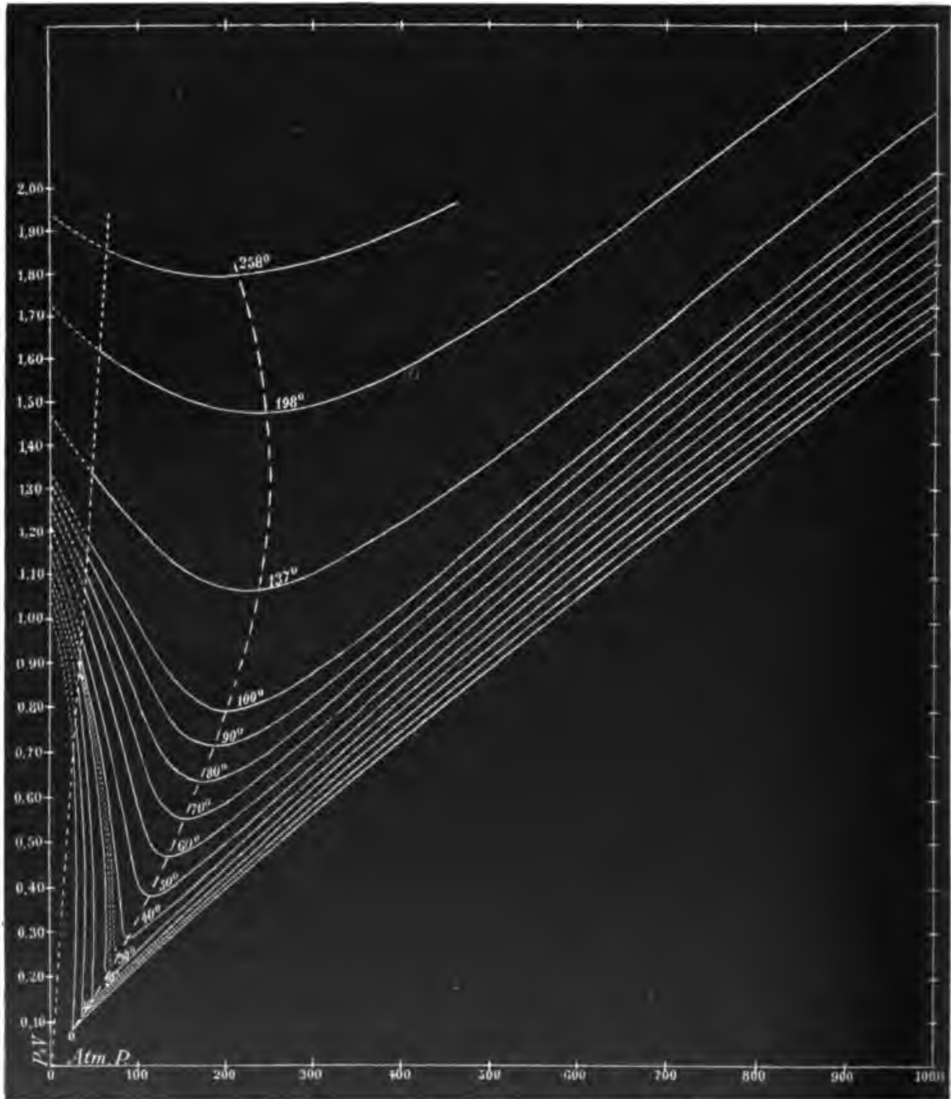
Solche Diagramme hat nun AMAGAT nach seinen Versuchen gezeichnet und in Figur 420 und 421 sind die für die Kohlensäure erhaltenen dargestellt. Figur 420 stellt pv als Funktion von p bis zu 1000 Atm. dar und zwar für verschiedene Temperaturen zwischen 0 und 258°. Man sieht, daß pv erst abnimmt, bis zu einem Minimum und dann stark ansteigt. Man sieht weiter, daß die Minima bei höheren Temperaturen zu größeren Drucken steigen und immer flacher werden. Auch bei der höchsten Temperatur ist die erhaltene Kurve nicht eine der Abszissenachse parallele Gerade, aber sie nähert sich ihr erheblich. Übrigens wendet sich die Kurve, die die Minima verbindet, bei der hohen Temperatur wieder rückwärts zu niedrigeren Drucken hin.

Die Figur 421 stellt den Anfang der Kurven in vergrößertem Maßstab dar. Da nämlich die kritische Temperatur der Kohlensäure bei 31,1° liegt, so wird für Temperaturen zwischen 0 und 31,1° bei gewissen Drucken die Kohlensäure flüssig, ihr Volumen nimmt bei einem solchen Drucke rasch ab vom Volumen des gasförmigen bis zum Volumen des flüssigen Zustands, ebenso auch der Wert von pv und deshalb haben diese Kurven, wie man aus Figur 421 sieht, Stücke, welche der Ordinatenachse parallel sind. Nur die Teile der Figur bis zu diesen geradlinigen Stücken stellen das Verhalten der gasförmigen Substanz dar. Die punktierten Teile dieser Kurven sind von AMAGAT in früheren Untersuchungen gefunden worden. Alle gezeichneten Kurven sind Isothermen.

---

[1] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29.** 68. 1893. — [2] L. WAGNER, DRUDES Ann. **15.** 906. 1904.

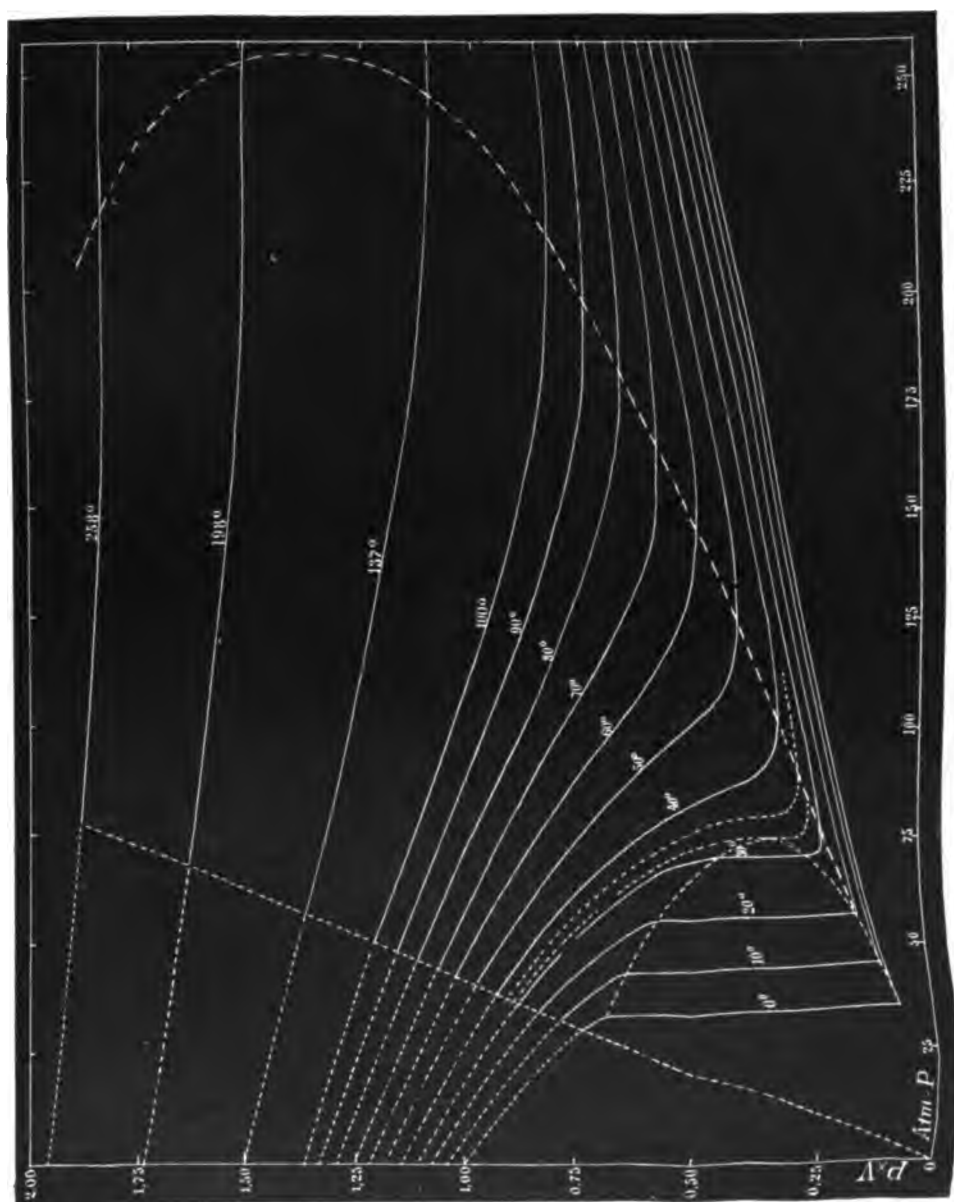
15. Da man zweckmäßig eine Substanz unterhalb des kritischen Punktes als einen Dampf bezeichnet, oberhalb derselben als ein Gas, das Verhalten der Dämpfe aber im III. Bd. dieses Handbuchs behandelt ist, so sollen hier im wesentlichen nur diejenigen Beobachtungen erörtert werden, welche sich auf



Figur 420.

wirkliche Gase beziehen, d. h. bei jeder Substanz auf Temperaturen, welche oberhalb der kritischen Temperatur liegen. Die Beobachtungen über ungesättigte Dämpfe, also bei Temperaturen unterhalb der kritischen, sind in Bd. III, p. 1114ff. zusammengestellt. Vollständig läßt sich allerdings diese Trennung nicht überall durchführen, und insbesondere bei der Kohlensäure und bei Äthylen sind in den untenstehenden Tabellen die vollständigen Beobachtungen von AMAGAT angeführt.

16. WROBLEWSKI[1] war der erste, der die Isothermen einer Substanz bei sehr niedrigen Temperaturen bestimmte. Er untersuchte, um die Bedingungen für die Verflüssigung des Wasserstoffs kennen zu lernen, die Isothermen desselben bei 99,14⁰, 0⁰ — 103,55⁰ und — 182,45⁰. Die beiden letzten Temperaturen



Figur 421.

sind die normalen Siedetemperaturen des Äthylens und des Sauerstoffs. Die Drucke variierten bei den tiefen Temperaturen zwischen 16 und 70 Atm., bei den anderen zwischen 1 und 70 Atm. WROBLEWSKI stellte seine Versuche durch folgende Formeln dar:

[1] S. v. WROBLEWSKI, Wien. Ber. 97. (IIa) 1321. 1888.

Temperatur	
+ 99,14°	$pv = 1,861299 + 0,001360051\ p - 0,000004099268\ p^2$
0	$pv = 0,997398 + 0,001308924\ p - 0,000004257472\ p^2$
− 103,55	$pv = 0,6187044 + 0,00087512\ p - 0,0000026916\ p^2$
− 182,45	$pv = 0,3322739 + 0,0002599317\ p - 0,0000003091856\ p^2$

17. WITKOWSKI[1] hat nach der Methode des konstanten Volumens (siehe p. 1258) für Luft bis zur Temperatur − 145° C den Ausdehnungskoeffizienten gemessen und daraus die Werte von pv für Luft bestimmt, indemer die Werte von pv für 16° von AMAGAT zugrunde legt. Das Minimum von pv ergab sich für folgende Temperaturen bei den angegebenen Drucken:

t	Minimum von pv bei	t	Minimum von pv bei
+ 100°	$p <$ 10 Atm.	− 78,5°	$p =$ 123 Atm.
+ 16	$p =$ 79	− 103,5	106
0	95	− 130	66
− 35	115	− 135	57

Vor kurzem hat P. KOCH[2] nach derselben Methode ebenfalls für trockene, kohlensäurefeie Luft pv bei 0° und bei − 79° gemessen. Seine Zahlen, die mit denen von AMAGAT und WITKOWSKI ziemlich gut übereinstimmen, sind in den untenstehenden Tabellen enthalten.

18. KAMERLINGH ONNES und einige Mitarbeiter haben für eine Reihe von Gasen und Gasmischungen möglichst genaue Isothermen bestimmt. Als Apparat zur Messung der Drucke diente dazu gewöhnlich ein offenes Manometer von reduzierter Höhe, das von KAMERLINGH ONNES[3] konstruiert wurde. Dasselbe besteht aus einer Anzahl von 15 Partialmanometern von je 3,14 m Länge, die hintereinander geschaltet werden. Die Übertragung des Druckes von dem oberen Gefäß des einen zu dem unteren des nächsten geschieht durch komprimiertes Gas, welches in die Verbindungsröhren zwischen je zwei Manometer eingelassen wird. Für die Untersuchungen selbst konstruierten KAMERLINGH ONNES und HYNDMAN[4] Piezometer von variablem Volumen. Mit diesem bestimmten sie[5] die Isothermen des Sauerstoffs bei 0, 15,6 und 20,0° zwischen 20 und 60 Atm., ferner bestimmten sie[6] einige Punkte der Isothermen von Wasserstoff bei 0 und 20°, für welchen schon vorher SCHALKWIJK[7] die Isotherme von 20° möglichst genau gemessen hatte. Dann maßen KAMERLINGH ONNES und BRAAK[8] die Isothermen des Wasserstoffs zwischen − 104° und − 217°. Sie fanden bei diesen tiefen Temperaturen Minima von pv bei folgenden Drucken und Temperaturen:

t	Druck p in Atmosphären für Minimum von pv
− 182,81°	33,36
− 195,27	47,69
− 204,70	52,10
− 212,82	53,63
− 217,41	51,57

Die Minima sind übrigens wenig scharf.

[1] A. W. WITKOWSKI, Bull. de l'Acad. de Cracovie. Mai 1891. p. 181; Bull. Cracovie Mars 1899; Phil. Mag. (5) **41**. 288. 1896; **42**. 1. 1896. — [2] P. KOCH, Abh. der Münchn. Akad. d. Wiss. **23**. (2) 479. 1907. — [3] H. KAMERLINGH ONNES, Communications Leyden. No. **44**. 1898. — J. C. SCHALKWIJK, ibid. No. **67**. 1900. — [4] H. KAMERLINGH ONNES und H. H. FRANCIS HYNDMAN, Communications Leyden. No. **69**. 1901. — [5] H. KAMERLINGH ONNES u. H. H. F. HYNDMAN, Communications Leyden. No. **78**. 1900. — [6] H KAMERLINGH ONNES u. H. H. F. HYNDMAN, ibid. 1900. — [7] J. C. SCHALKWIJK, Communications Leyden. No. **70**. V. 1901. — [8] H. KAMERLINGH ONNES u. C. BRAAK, Communications Leyden. No. **97** u. **99**. 1907.

19. Das Verhalten der Edelgase Argon, Helium, Krypton, Neon, Xenon in bezug auf das MARIOTTEsche Gesetz wurde von RAMSAY und TRAVERS[1] untersucht. Die Versuche erstreckten sich auf zwei Temperaturen und gingen bis gegen 100 Atm. Die Resultate sind in den untenstehenden Tabellen enthalten.[2]

IV. Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz bei Drucken unterhalb 1 Atmosphäre.

20. Die Frage, wie sich die Luft und die ihr ähnlichen Gase bei Drucken unter 1 Atm. verhalten, ob sie da das MARIOTTEsche Gesetz genau erfüllen, oder ob sie auch da Abweichungen zeigen und in welchem Sinne, ist besonders schwierig zu beantworten. Es liegen eine Anzahl Arbeiten über sie vor, welche zu sehr verschiedenen Resultaten führten. SILJESTRÖM[3] fand 1874, daß bei niederen Drucken die Luft dieselben Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz zeigt, wie sie REGNAULT bei höheren Drucken gefunden hat, d. h. bei wachsenden Drucken nimmt PV ab. Dagegen fanden MENDELEJEFF und KIRPITSCHOFF[4], daß umgekehrt mit wachsendem Drucke (unterhalb 1 Atm.) PV größer wird. Die Abweichungen sind nach MENDELEJEFF nicht unbeträchtlich. Es ergaben sich z. B. folgende Zahlen für Luft, wobei in der Berechnung von PV der Wert für 646,19 mm gleich 1 ist.

Druck	Volumen	PV	Druck	Volumen	PV
646,185	1027,29	1,00000	104,805	6315,75	0,99730
486,285	1364,78	0,99960	51,628	12769,20	0,99306
207,403	3195,89	0,99867	16,395	39320,71	0,97114
155,645	4258,84	0,99856	14,554	44034,87	0,96551

Die Kritik, die MENDELEJEFF an SILJESTRÖMS Versuchen vorgenommen hat, läßt dessen Angaben unsicher erscheinen. Aber auch MENDELEJEFFS Versuche sind von AMAGAT scharfer Kritik unterworfen worden.

21. AMAGAT[5], der beste Kenner dieses Gebiets, hat diese Frage in zwei Arbeiten zu beantworten gesucht. Er kommt auf Grund sehr umsichtiger und sorgfältiger Kritik zu dem Schluß, daß mit den angewendeten Methoden ein sicheres Urteil darüber, in welchem Sinne die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz stattfinden, nicht zu finden ist. Die Abweichungen nach der einen und anderen Seite hin folgen entweder promiscue durcheinander, oder sie sind, wenn sie auch immer nach derselben Seite gehen, von der Ordnung der Beobachtungsfehler. So bekam er für Luft bei Anfangsdrucken P, die von 12,206 mm bis 0,295 mm abnahmen und höheren Enddrucken P' folgende Reihe für $PV/P'V'$:

0,9986 1,0020 0,9992 1,0013 1,0015 1,0021 1,0025 1,0010 1,0048 1,0027 1,0019;
0,9999 1,0015 1,0013 1,0015 1,0050 0,9986 1,0030 1,0150 1,0143 1,0042;
1,0137 1,0030 1,0075 0,9999 1,0160 1,0100 1,0045 0,9680.

Entsprechend schwankende Werte fand er für Kohlensäure und Wasserstoff,

[1] W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 675. 1901. — [2] Weitere Literatur: A. LEDUC, Ann. chim. phys. (7) **15.** 5. 1898, hat eine Reihe von Gasen zwischen 1 und 2 Atm. genau untersucht. — Versuche über die Kompressibilität von Gasmischungen stellten an: U. LALA, C. R. **111.** 819. 1890; **112.** 426. 1891. — D. BERTHELOT, Journ. de phys. (3) **8.** 263. 521. 1899. — P. SACERDOTE, ibid. (3) **8.** 319. 1899. — D. BERTHELOT u. P. SACERDOTE, C. R. **128.** 820. 1899. — [3] J. A. SILJESTRÖM, POGG. Ann. **151.** 451. 1874; Chem. Ber. **8.** 576. 1875. — [4] D. MENDELEJEFF u. M. KIRPITSCHOFF, Bull. de l'Académie de St. Petersbourg **9.** 466. 1874; Chem. Ber. **7.** 1339. 1874; **8.** 744. 1875; Ann. chim. phys. (5) **2.** 427. 1874. — D. MENDELEJEFF u. HEMILIAN, Ann. chim. phys. (5) **9.** 111. 1876. — [5] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (5) **8.** 1876; (5) **28.** 480. 1883.

so daß auch für diese das MARIOTTEsche Gesetz unterhalb 1 Atm. innerhalb der Beobachtungsfehler gültig ist.

22. Die Frage wurde dann von FR. FUCHS[1] wieder aufgenommen. Nach seinen Beobachtungen war nur für Wasserstoff die Abweichung vom MARIOTTEschen Gesetz so gering, daß es nicht gelang, ihren Sinn festzustellen. Für Luft, Kohlensäure und schweflige Säure dagegen ergaben sich folgende Werte von PV bei verschiedenen Drucken:

Druck in mm	PV		
	Luft	Kohlensäure	Schweflige Säure
1000	10000	10000	10000
900	10000,4	10011	10033,6
800	10000,8	10022,4	10067
700	10001	10033	10100
600	10000	10042,4	10133
500	9998,3	10052	10166,4
400	9996	10057	10198
300	9991	10061	10225
250	9988	10063	10251

Mit wachsendem Drucke wird also der Wert von pv bei Luft größer, bei Kohlensäure und schwefliger Säure kleiner. Die beiden letzteren Gase sind also unterhalb 1 Atm. stärker komprimierbar, als es dem MARIOTTEschen Gesetz entspricht.

Was die Luft betrifft, so sieht man, daß die Abweichungen von pv im Maximum 1,2 $^0/_{00}$ betragen. Nach der Kritik von AMAGAT liegen solche Abweichungen bei derartigen Messungen durchaus innerhalb der Beobachtungsfehler, die Messung der Drucke erlaubt im allgemeinen nicht, eine solche Genauigkeit zu erreichen.

Die Versuche von KRAJEWITSCH[2], die bei noch niedrigeren Drucken qualitativ dasselbe Resultat wie die von MENDELEJEFF ergeben, unterliegen derselben Kritik.

Dagegen hat VAN DER VEEN[3] bei Berücksichtigung aller Korrektionen keine Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz konstatieren können, also das AMAGATsche Resultat bestätigt.

23. Große Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz bei niedrigen Drucken hat BOHR[4] bei Sauerstoff gefunden und zwar bei Drucken, die zwischen 15 mm und 0,1 mm lagen. Statt des Gesetzes $pv = c$ ergab sich vielmehr aus den Beobachtungen ein Gesetz

$$(p + \alpha)v = c \quad ,$$

worin α eine Konstante ist. Was aber noch merkwürdiger war, als die starke Abweichung vom MARIOTTEschen Gesetz, war die Beobachtung, daß die Konstante α bei Drucken oberhalb 0,70 mm einen anderen Wert hatte, als bei Drucken unterhalb 0,70 mm. Es war nämlich

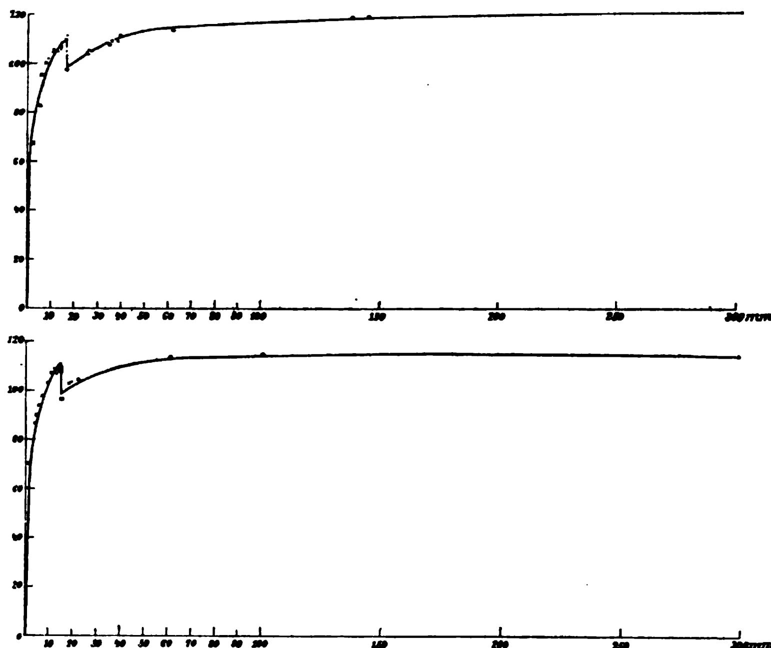
$$\text{für} \quad p > 0{,}70 \text{ mm}: \quad (p + 0{,}109)v = c \quad ,$$

$$\text{für} \quad p < 0{,}70 \text{ mm}: \quad (p + 0{,}570)v = c \quad .$$

Der Druck erleidet also bei 0,70 mm einen Sprung, einen Sprung, den BOHR auf eine Zustandsveränderung des Sauerstoffs schiebt. Sinkt der Druck unterhalb 0,70 mm, so erleidet der Sauerstoff eine Zustandsveränderung, er kann durch Erhöhung des Druckes bis über 0,70 mm wieder in die ursprüngliche Zustandsform übergeführt werden.

[1] FR. FUCHS, WIED. Ann. **35.** 430. 1888. Jahresbericht der Realschule zu Kempten 1886/87. — [2] K. KRAJEWITSCH, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **14.** 60. 1884; Beibl. **9.** 315. 1885. — [3] E. VAN DER VEEN, Arch. Teyler (2) **3.** 589. 1891; Beibl. **17.** 18. 1893. — [4] C. BOHR, WIED. Ann. **27.** 459. 1886.

Der Verlauf der Beobachtungen ist durch die Kurven Figur 422 dargestellt, deren Ordinaten die Werte von pv darstellen, während die Abszissen die Drucke angeben, in dem Maßstab, daß 20 mm der Abszisse dem Druck $p = 1$ mm entsprechen. Der Sprung von pv bei $p = 0{,}7$ mm zeigt sich deutlich bei allen Beobachtungsreihen. Die von BOHR angewendete Methode bestand darin, daß er ein Differentialmanometer mit auf beiden Seiten geschlossenen Schenkeln anwendete. In dem einen Schenkel war etwas Sauerstoff enthalten, dessen Volumen und Druck man durch die Änderung des Niveaus in der Wanne ändern konnte.



Figur 422.

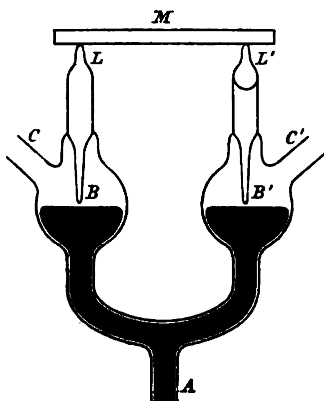
24. Die BOHRsche Beobachtung der Anomalie des Sauerstoffs wurde von anderen Beobachtern zum Teil bestätigt, so zunächst von BALY und RAMSAY[1], dann von CAMPETTI[2] (bei dessen Beobachtungen aber der Sprung von pv die entgegengesetzte Richtung hat, wie bei BOHR), und endlich von BATTELLI.[3] Auch bei anderen Beobachtungen, nämlich bei Radiometerversuchen von CROOKES[4] und bei Versuchen über den HITTORFschen Dunkelraum von EBERT[5] zeigt der Sauerstoff bei ungefähr diesem Drucke eine Anomalie.

Was die BOHRschen Abweichungen des Sauerstoffs vom MARIOTTEschen Gesetz betrifft (nicht den Sprung), also das Resultat, daß die Versuche sich nicht durch $pv = c$, sondern durch $(p + \alpha)v = c$ darstellen lassen, so ist gegen diese der Einwand von AMAGAT auch zu erheben. Durch Beobachtungsfehler von 0,1 mm im Druck lassen sich diese scheinbaren Abweichungen erklären. Der Sprung aber ist dadurch nicht erklärlich. Was den Sprung selbst betrifft, so wird er zwar durch die gleich zu besprechenden Versuche von RAYLEIGH nicht bestätigt und auch THIESEN[6] hat ihn bei sorgfältigen Versuchen nicht gefunden,

[1] E. C. C. BALY u. W. RAMSAY, Phil. Mag. (5) **38**. 323. 1894. — [2] A. CAMPETTI, Atti di Torino **31**. 52. 1893. — [3] A. BATTELLI, Nuov. Cim. (5) **1**. 5. 81. 1901. — [4] W. CROOKES, Phil. Trans. **172**. 410. 1882. — [5] H. EBERT, Verh. phys. Ges. **2**. 104. 1900. — [6] M. THIESEN, DRUDEs Ann. **6**. 280. 1901.

immerhin aber hat sich bei diesen Versuchen doch ein etwas unregelmäßiges Verhalten des Sauerstoffs bei niedrigen Drucken gezeigt, so daß man nur behaupten kann, daß diese Anomalie nicht derart ist, daß sie stets und unter bekannten Bedingungen in bestimmter Größe auftritt.

25. Die Frage nach dem Verhalten der Gase gegenüber dem MARIOTTEschen Gesetz bei geringen Drucken wurde von RAYLEIGH in zwei Arbeiten behandelt. In der ersten benutzte er Drucke zwischen 1,5 und 0,02 mm, in der zweiten solche von 150—75 mm und kam bei beiden Druckintervallen zu dem Schluß, daß eine Abweichung vom MARIOTTEschen Gesetz für die Gase, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Luft und Argon nicht zu konstatieren ist.



Figur 423.

Um das Verhalten bei den sehr geringen Drucken von 1,5 mm bis 0,01 mm untersuchen zu können, konstruierte er[1] ein Manometer, mit welchem er auf sehr ingeniöse Weise kleine Drucke bis zu $^1/_{2000}$ mm Quecksilber messen konnte. Das Prinzip des Manometers ist durch Figur 423 gegeben. In zwei Kugeln B und B', die durch ein Y-förmiges Rohr A verbunden sind, sind zwei Glasspitzen eingeschmolzen, welche oben in die Enden L und L' auslaufen und dort ein Tischchen M tragen. Die Kugeln werden durch die Röhren C und C' mit den beiden Gefäßen verbunden, deren Druckdifferenz gemessen werden soll. Es ist die Aufgabe, bei irgend einer Druckdifferenz durch Neigen des ganzen Manometers immer zu bewirken, daß die beiden Spitzen gleichzeitig die Quecksilberniveaus berühren. Durch Messung des Neigungswinkels wird dann die Druckdifferenz bestimmt. Die Neigung wird durch einen an M befestigten Spiegel gemessen.

Die Versuche ergaben, daß die Gase innerhalb der Grenzen 1,5 und 0,02 mm dem MARIOTTEschen Gesetz so genau folgten, daß der Unterschied weniger als $^1/_2\,^0/_{00}$ betrug. Sauerstoff zeigte keine Anomalie.

Da diese Drucke so weit von dem Atmosphärendruck abweichen, so versuchte RAYLEIGH[2] in einer zweiten Arbeit das Gesetz auch bei zwischenliegenden Drucken zu prüfen und zwar zwischen 75 und 150 mm. Zu den Messungen benutzte er zwei Manometer, von denen jedes den Druck von 75 mm mit großer Genauigkeit einzustellen gestattete, indem das Quecksilber in zwei übereinander stehenden Kammern auf je eine Spitze eingestellt wurde, deren Niveauunterschied gerade 75 mm betrug. Wendete man die beiden Manometer gleichzeitig „nebeneinander" an, so war, wenn in jedem das Quecksilber die Spitze berührte, der Druck ca. 75 mm. Dann wurden die beiden Manometer „hintereinander" geschaltet, indem die untere Kammer des einen mit der oberen des anderen verbunden wurde. Wurde wieder der Druck so reguliert, daß das Quecksilber die Spitzen berührte, so war der Druck die Summe der Einzeldrucke, also ca. 150 mm. Die Druckmessungen waren so genau, daß aus diesen Beobachtungen sich ergab, daß für Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Argon die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz innerhalb dieser Druckgrenzen weniger als $0{,}2\,^0/_{00}$ betrugen. Für Stickoxyd waren die Abweichungen größer ($0{,}6\,^0/_{00}$). Diese Versuche geben also in den angewendeten Druckgrenzen der AMAGATschen Kritik Recht. Man kann daher heute sagen, daß Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz bei diesen Gasen unterhalb einer Atmosphäre nicht zu konstatieren sind.

---

[1] Lord RAYLEIGH, Phil. Trans. A. **196.** 205. 1901. — [2] Lord RAYLEIGH, ibid. **198.** 467. 1902.

V. Resultate.

26. Im folgenden sind die Resultate, die AMAGAT u. a. über die Abweichung der Gase vom MARIOTTEschen Gesetz erhalten haben, zusammengestellt.

Diese Resultate beziehen sich auf folgende Gase:

A. Luft.
B. Sauerstoff.
C. Stickstoff.
D. Wasserstoff.
E. Kohlensäure.
F. Äthylen.
G. Edelgase (Helium, Neon, Argon, Xenon, Krypton).

Für eine Reihe von ungesättigten Dämpfen sind die entsprechenden Beobachtungen in Bd. III, p. 1114 ff. dieses Handbuchs zusammengestellt.

In den meisten Beobachtungen ist pv als Funktion von p dargestellt. Bei AMAGAT und KAMERLINGH ONNES ist immer für 0^0 C und 1 Atm. $pv = 1$ angenommen.

A. Luft.

27. AMAGAT[1] hat für Luft die Isothermen bei $0{,}0^0$; $15{,}70^0$; $99{,}40^0$; $200{,}4^0$ in dem Druckintervall von 1—1000 Atm. bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Produkte pv und v selbst angegeben, wobei als Einheit des Volumens dasjenige gilt, welches 1 g Luft bei 0^0 und 1 Atm. einnimmt.

Werte von pv und v.

p Atm.	0,0°		15,70°		99,40°		200,4°	
	pv	v	pv	v	pv	v	pv	v
1	1,0000	1,000000	—	—	—	—	—	—
100	0,9730	0,009730	1,0460	0,010460	1,4030	0,014030	—	—
150	0,9840	0,006560	1,0580	0,007053	1,4310	0,009540	1,8430	0,001229
200	1,0100	0,005050	1,0855	0,005427	1,4670	0,007335	1,8860	0,009430
250	1,0490	0,004196	1,1260	0,004504	1,5110	0,006044	1,9340	0,007736
300	1,0975	0,003658	1,1740	0,003913	1,5585	0,005194	1,9865	0,006622
350	1,1540	0,003297	1,2250	0,003500	1,6085	0,004596	2,0410	0,005831
400	1,2145	0,003036	1,2835	0,003209	1,6625	0,004156	2,0960	0,005240
450	1,2765	0,002837	1,3460	0,002991	1,7200	0,003822	2,1530	0,004785
500	1,3400	0,002680	1,4110	0,002822	1,7815	0,003563	2,2110	0,004422
550	1,4040	0,002553	1,4740	0,002680	1,8440	0,003353	2,2700	0,004127
600	1,4700	0,002450	1,5375	0,002563	1,9060	0,003177	2,3300	0,003883
650	1,5365	0,002363	1,6015	0,002464	1,9670	0,003026	2,3900	0,003677
700	1,6020	0,002288	1,6670	0,002381	2,0300	0,002900	2,4515	0,003502
750	1,6690	0,002225	1,7340	0,002312	2,0930	0,002790	2,5130	0,003351
800	1,7345	0,002168	1,8000	0,002250	2,1555	0,002694	2,5750	0,003219
850	1,7990	0,002116	1,8655	0,002194	2,2180	0,002609	2,6370	0,003102
900	1,8640	0,002071	1,9300	0,002144	2,2830	0,002537	2,7000	0,003000
950	1,9280	0,002030	1,9960	0,002101	2,3490	0,002473	2,7640	0,002903
1000	1,9920	0,001992	2,0600	0,002060	2,4150	0,002415	2,8280	0,002828

28. Außerdem hat AMAGAT noch (l. c. p. 34) für die drei Temperaturen 0^0, $15{,}7^0$, $45{,}10^0$ die Isothermen der Luft bis zu dem enormen Drucke von 3000 Atm. beobachtet. Für die Temperatur 0^0 ist in folgender Tabelle sowohl

[1] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29**. 40. 1893.

pv wie v selbst, für die beiden anderen Temperaturen bloß v (in den oben bezeichneten Einheiten) angegeben. Zwischen den Zahlen der obigen und der folgenden Tabelle sind kleine Differenzen vorhanden.

Werte von pv und v.

p Atm.	0°		15,7°	45,10°
	pv	v	v	v
1	1,0000	1,00000	—	—
100	0,9730	0,0097300	—	—
200	1,0100	0,0050300	—	—
300	1,0975	0,0036580	—	—
400	1,2145	0,0030360	—	—
500	1,3400	0,0026800	—	—
600	1,4700	0,0024500	—	—
700	1,6037	0,0022910	0,0023840	0,00
800	1,7368	0,0021710	0,0022515	0,0023875
900	1,8675	0,0020750	0,0021470	0,0022710
1000	1,9990	0,0019990	0,0020615	0,0021765
1100	2,1329	0,0019390	0,0019920	0,0020970
1200	2,2596	0,0018830	0,0019330	0,0020300
1300	2,3842	0,0018340	0,0018800	0,0019700
1400	2,5081	0,0017915	0,0018340	0,0019170
1500	2,6310	0,0017540	0,0017935	0,0018715
1600	2,7528	0,0017205	0,0017570	0,0018325
1700	2,87385	0,0016905	0,0017250	0,0017965
1800	2,9916	0,0016620	0,0016950	0,0017625
1900	3,1103	0,0016370	0,0016680	0,0017330
2000	3,2260	0,0016130	0,0016430	0,0017050
2100	3,34005	0,0015905	0,0016290	0,0016785
2200	3,4540	0,0015700	0,0015980	0,0016640
2300	3,56615	0,0015505	0,0015780	0,0016325
2400	3,6804	0,0015335	0,0015595	0,0016120
2500	3,79125	0,0015165	0,0015420	0,0015935
2600	3,9000	0,0015000	0,0015250	0,0015755
2700	4,00815	0,0014845	0,0015100	0,0015575
2800	4,1146	0,0014695	0,0014950	0,0015410
2900	4,2195	0,0014550	0,0014805	0,0015250
3000	4,3230	0,0014410	0,0014660	0,0015095

29. WITKOWSKI[1] hat für Luft bis zur tiefen Temperatur -145^0 den Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Drucke gemessen.

Wenn man den Ausdehnungskoeffizienten für alle Drucke und Temperaturen kennt, und wenn man die Kompressibilität für eine Temperatur bei allen Drucken kennt, so kann man daraus die Kompressibilität für alle Drucke und Temperaturen ohne Hypothesen berechnen. Die Methode der Untersuchung von WITKOWSKI bestand darin, daß er nicht für eine bestimmte Menge Gas das Volumen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen maß, sondern umgekehrt für ein bestimmtes Volumen die bei verschiedenen Drucken und Temperaturen in diesem enthaltene Menge Gas bestimmte (Methode des konstanten Volumens, oder volumetrische Methode, im Gegensatz zu der meistens gebrauchten manometrischen Methode).

Seine Resultate für pv sind folgende ($pv = 1$ für $t = 0^0$ und 1 Atm.), wobei die Werte von AMAGAT für $t = 16^0$ zugrunde gelegt sind:

---

[1] A. W. WITKOWSKI, Extrait du Bull. de l'Acad. de Crac. Mai 1891. p. 181; Beibl. **16**. 176; Phil. Mag. (5) **41**. 288. 1896; **42**. 1. 1896.

p Atm.	pv für $t = 100°$	pv für $t = 0°$	pv für $t = -35°$	pv für $t = -78,5°$	pv für $t = -103,5°$	pv für $t = -130°$	pv für $t = -140°$
1	1,3670	1,0000	0,8716	0,7119	0,6202	0,5229	0,4862
10	1,3678	0,9951	—	—	—	—	—
20	1,3691	0,9897	—	0,6778	0,5697	0,4410	0,3808
30	1,3704	0,9842	—	0,6599	0,5417	0,3936	0,3063
40	1,3725	0,9798	—	0,6423	0,5125	0,3329	0,1128
50	1,3754	0,9754	0,8288	0,6252	0,4839	0,2544	—
60	1,3784	0,9723	0,8219	0,6089	0,4567	0,2013	—
70	1,3821	0,9701	0,8158	0,5937	0,4318	0,1989	—
80	1,3866	0,9688	0,8105	0,5796	0,4108	0,2048	—
90	1,3908	0,9681	0,8058	0,5680	0,3948	—	—
100	1,3951	0,9681	0,8023	0,5600	0,3881	—	—
110	1,4004	0,9690	0,8006	0,5544	0,3877	—	—
120	1,4065	0,9710	0,8006	0,5520	0,3914	—	—
130	—	0,9738	—	0,5528	0,3981	—	—

30. P. Koch[1] hat in derselben Weise folgende Werte von pv gefunden für Luft, die frei von Kohlensäure und Wasserdampf war:

p Atm.	pv für $t = 0°$	pv für $t = -79,1°$	p Atm.	pv für $t = 0°$	pv für $t = -79,1°$
1	1,0000	0,7097	125	0,9685	0,5495
25	0,9821	0,6628	150	0,9762	0,5540
50	0,9732	0,6199	175	0,9875	0,5715
75	0,9682	0,5820	200	1,0016	0,5960
100	0,9656	0,5572			

31. Für niedrige Drucke hat Travers[2] aus älteren Versuchen von Amagat[3] und den Versuchen von Regnault folgende Tabelle berechnet, die sich auf 15° C bezieht:

p m Hg	pv	p m Hg	pv
0,76	1,0000	40	0,9824
5	0,9977	50	0,9808
10	0,9951	60	0,9803
20	0,9901	70	0,9809
30	0,9855		

B. Sauerstoff.

32. Amagat[4] hat für Sauerstoff die Isothermen bei 0°, 15,65°, 99,50°, 199,5° zwischen den Drucken 1 Atm. und 1000 Atm. bestimmt. Im folgenden sind die Werte von pv und v angegeben. Dabei ist die Einheit des Druckes 1 Atm., die Einheit des Volumens ist dasjenige, welches 1 g Sauerstoff bei 0° und 1 Atm. Druck einnimmt, so daß $pv = 1$ ist für $t = 0$ und $p = 1$ Atm.

[1] P. Koch, Abh. d. Münch. Akad. d. Wiss. 23. (2) 473. 1907. — [2] M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen. p. 174. — [3] E. H. Amagat, C. R. 99. 1153. 1884. — [4] E. H. Amagat, Ann. chim. phys. (2) 29. 37. 1893.

Werte von pv und v.

p Atm.	0,0°		15,65°		99,50°		199,5°	
	pv	v	pv	v	pv	v	pv	v
1	1,0000	1,000000	—	—	—	—	—	—
100	0,9266	0,009265	1,0045	0,014005	1,3750	0,013750	—	—
150	0,9135	0,006090	0,9920	0,006613	1,3820	0,009213	1,8000	0,012000
200	0,9140	0,004570	0,9945	0,004972	1,4000	0,007000	1,8190	0,009095
250	0,9315	0,003726	1,0143	0,004054	1,4240	0,005696	1,8500	0,007400
300	0,9624	0,003208	1,0420	0,003473	1,4530	0,004843	1,8850	0,006283
350	1,0040	0,002869	1,0800	0,003086	1,4900	0,004257	1,9220	0,005491
400	1,0515	0,002629	1,1250	0,002812	1,5320	0,003830	1,9610	0,004902
450	1,1025	0,002450	1,1750	0,002611	1,5560	0,003502	2,0040	0,004453
500	1,1560	0,002312	1,2270	0,002454	1,6220	0,003244	2,0500	0,004100
550	1,2120	0,002204	1,2815	0,002330	1,6690	0,003035	2,0950	0,003809
600	1,2690	0,002115	1,3370	0,002228	1,7200	0,002867	2,1470	0,003570
650	1,3275	0,002042	1,3940	0,002144	1,7725	0,002727	2,1910	0,003371
700	1,3855	0,001979	1,4515	0,002072	1,8270	0,002610	2,2415	0,003202
750	1,4440	0,001925	1,5080	0,002012	1,8810	0,002508	2,2920	0,003056
800	1,5030	0,001879	1,5660	0,001957	1,9340	0,002417	2,3430	0,002929
850	1,5614	0,001841	1,6240	0,001911	1,9875	0,002338	2,3950	0,002812
900	1,6200	0,001800	1,6820	0,001869	2,0415	0,002268	2,4465	0,002718
950	1,6780	0,001766	1,7400	0,001831	2,0960	0,002206	2,4980	0,002629
1000	1,7355	0,001735	1,7980	0,001758	2,1510	0,002151	—	—

33. Außerdem hat AMAGAT noch (l. c. p. 32) für die beiden Temperaturen 0° und 15,6° die Werte von v bestimmt in dem enormen Intervall von 1 Atm. bis 3000 Atm. Für die Temperatur 0° ist im folgenden das Produkt pv und v selbst (in den oben angegebenen Einheiten), für die Temperatur 15,6° bloß v angeführt.

Werte von pv und v.

p Atm.	0°		15,6°	p Atm.	0°		15,6°
	pv	v	v		pv	v	v
1	1,0000	1,0000000	—	1600	2,3960	0,0014975	0,0015400
100	0,9265	0,0092650	—	1700	2,5024	0,0014720	0,0015135
200	0,9140	0,0045700	—	1800	2,6073	0,0014485	0,0014885
300	0,9625	0,0032080	—	1900	2,7103	0,0014270	0,0014650
400	1,0515	0,0026200	—	2000	2,8160	0,0014080	0,0014440
500	1,1570	0,0023140	—	2100	2,9190	0,0013900	0,0014240
600	1,2702	0,0021170	0,0022280	2200	2,0217	0,0013735	0,0014060
700	1,3867	0,0019510	0,0020750	2300	3,1234	0,0013580	0,0013900
800	1,5040	0,0018800	0,0019590	2400	3,2244	0,0013435	0,0013740
900	1,6200	0,0018000	0,0018710	2500	3,32375	0,0013295	0,0013600
1000	1,7360	0,0017360	0,0018000	2600	3,4229	0,0013165	0,0013460
1100	1,8502	0,0016820	0,0017400	2700	3,5208	0,0013040	0,0013220
1200	1,9620	0,0016350	0.0016890	2800	3,6176	0,0012920	0,0013195
1300	2,0722	0,0015940	0,0016450	2900	3,7120	0,0012800	0 0013070
1400	2,1798	0,0015570	0,0016050	3000	—	—	0,0012910
1500	2,2890	0,0015260	0.0015710				

34. KAMERLINGH ONNES und HYNDMAN[1] bestimmten Werte von pv ($v = 1$ für 0° und $p = 1$ Atm.), wobei sie eine Genauigkeit von 1 $^0/_{00}$ zu erreichen suchten. Folgendes sind die Resultate für einige Temperaturen:

[1] H. KAMERLINGH ONNES u. H. H. FRANCIS HYNDMAN, Communications Leyden. Nr. 78. 1902.

$t = 0°$		15,6°		20,0°	
p Atm.	$p v$	p Atm.	$p v$	p Atm.	$p v$
22,401	0,9762	—	—	23,713	1,0549
27,746	0,9731	—	—	29,901	1,0519
34,498	0,9672	36,208	1,0303	—	—
38,144	0,9656	38,635	1,0286	—	—
43,686	0,9623	42,910	1,0266	45,911	1,0431
48,619	0,9584	47,683	1,0244	48,165	1,0419
55,017	0,9533	51,464	1,0224	50,882	1,0410
60,301	0,9508	—	—	54,142	1,0402
66,787	0,9477	—	—	56,927	1,0395
—	—	—	—	65,396	1,0362

Über die angebliche Anomalie des Sauerstoffs bei niederen Drucken s. oben Nr. 23 und 24.

C. Stickstoff.

35. AMAGAT[1] hat die Isothermen des Stickstoffs zwischen 1 und 1000 Atm. bei den vier Temperaturen 0°, 16,03°, 99,45°, 199,50° bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Produkte $p v$ und v selbst angegeben, wobei als Einheit des Volumens dasjenige gilt, welches 1 g Stickstoff bei 0° und 1 Atm. Druck einnimmt.

Werte von $p v$ und v.

p Atm.	0°		16,03°		95,45°		109,50°	
	$p v$	v	$p v$	v	$p v$	v	$p u$	v
1	1,0000	1,000000	—	—	—	—	—	—
100	0,9910	0,009910	1,0620	0,010620	—	—	—	—
150	1,0085	0,006723	1,0815	0,007210	1,4500	0,009666	1,8620	0,001241
200	1,0390	0,005195	1,1145	0,001572	1,4890	0,007445	1,9065	0,009532
250	1,0125	0,004330	1,1575	0,004630	1,5376	0,006150	1,9585	0,007834
300	1,1360	0,003786	1,2105	0,004035	1,5905	0,005301	2,0145	0,006715
350	1,1950	0,003414	1,2675	0,003621	1,6465	0,004703	2,0730	0,005923
400	1,2570	0,003142	1,3290	0,003322	1,7060	0,004265	2,1325	0,005330
450	1,3230	0,002940	1,3946	0,003098	1,7665	0,003924	2,1940	0,004875
500	1,3900	0,002780	1,4590	9,002918	1,9275	0,003655	2,2570	0,004514
550	1,4585	0,002652	1,5265	0,002775	1,8960	0,003436	2,3200	0,004218
600	1,5260	0,002543	1,5945	0,002657	1,9545	0,003258	2,3840	0,003973
650	1,5935	0,002452	1,6615	0,002556	2,0200	0,003108	2,4485	0,003613
700	1,6615	0,002374	1,7290	0,002470	2,0865	0,002980	2,5125	0,003589
750	1,7300	0,002307	1,7975	0,002397	2,1535	0,002871	2,5765	0,003435
800	1,7980	0,002247	1,8655	0,002332	2,2200	0,002775	2,6400	0,003300
850	1,8660	0,002195	1,9330	0,002274	2,2865	0,002690	2,7060	0,003184
900	1,9340	0,002149	2,0015	0,002224	2,3540	0,002616	2,7715	0,003079
950	2,0015	0,002107	2,0690	0,002178	2,4230	0,002550	2,8380	0,002987
1000	2,0685	0,002068	2,1360	0,002136	—	—	—	—

36. Außerdem hat AMAGAT noch (l. c. p. 34) für die drei Temperaturen 0°, 16,0°, 43,6°, die Isothermen des Stickstoffs bis zu dem enormen Druck von 3000 Atm. beobachtet. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten, wobei für die Temperatur 0° sowohl das Produkt $p v$ wie v allein, für die beiden anderen Temperaturen bloß v (in den oben bezeichneten Einheiten) angegeben ist.

[1] E. H. AMAGAT, Ann chim. phys. (6) 29. 39. 1893.

p Atm.	0° pv	0° v	16,0° v	43,6° v
1	1,0000	1,000000	—	—
100	0,9910	0,0099100	—	—
200	1,0390	0,0051950	—	—
300	1,1360	0,0037860	—	—
400	1,2570	0,0031420	—	—
500	1,3900	0,0027800	—	—
600	1,5260	0,0025430	—	—
700	1,6625	0,002375	—	—
800	1,8016	0,0022520	0,0023310	—
900	1,9368	0,0021520	0,0022240	0,0023540
1000	2,0700	0,0020700	0,0021340	0,0022420
1100	2,20385	0,0020035	0,0020620	0,0021620
1200	2,3352	0,0019460	0,0020000	0,0020350
1300	2,46545	0,0018965	0,0019450	0,0020350
1400	2,5942	0,0018530	0,0018970	0,0019820
1500	2,72025	0,0018135	0,0018540	0,0019330
1600	2,8456	0,0017785	0,0018180	0,0018915
1700	2,9665	0,0017450	0,0017840	0,0018535
1800	3,0861	0,0017145	0,0017520	0,0018175
1900	3,20815	0,0016885	0,0017245	0,0017875
2000	3,3270	0,0016635	0,0016900	0,0017585
2100	3,4461	0,0016410	0,0016750	0,0017315
2200	3,5640	0,0016200	0,0016530	0,0017070
2300	3,6823	0,0016010	0,0016320	0,0016835
2400	3,8004	0,0015835	0,0016135	0,0016635
2500	3,9200	0,0015680	0,0015960	0,0016440
2600	4,0378	0,0015530	0,0015790	0,0016260
2700	4,1553	0,0015390	0,0015640	0,0016080
2800	4,2700	0,0015250	0,0015495	0,0015920
2900	4,3558	0,0015020	0,0015360	0,0015770
3000	4,4970	0,0014990	0,0015225	0,0015630

37. Für Drucke unterhalb 100 Atm., die in den obigen Tabellen nicht berücksichtigt sind, hat AMAGAT früher Versuche angestellt.[1] Aus diesen hat TRAVERS[2] folgende Tabelle berechnet, die sich auf 15° bezieht und bis zu 220 m Druck geht.

p m Hg	pv	p m Hg	pv	p m Hg	pv	p m Hg	pv
0,76	1,0000	60	0,9908	120	1,0233	180	1,0752
10	0,9963	70	0,9927	130	1,0314	190	1,0860
20	0,9930	80	0,9958	140	1,0397	200	1,0970
30	0,9908	90	0,9993	150	1,0480	210	1,1085
40	0,9896	100	1,0066	160	1,0566	220	1,1207
50	0,9897	110	1,0148	170	1,0655		

Über einige Messungen bei Stickstoff unterhalb der kritischen Temperatur s. Handbuch Bd. III, p. 1119.

D. Wasserstoff.

38. AMAGAT[3] hat die Isothermen des Wasserstoffs für die Temperaturen 0°, 15,50°, 99,25°, 200,25° in dem Druckintervall von 1—1000 Atm. untersucht. Im folgenden sind die Werte von pv und v angegeben, wobei als Einheit des Volumens dasjenige angenommen ist, welches 1 g Wasserstoff bei 0° und 1 Atm. einnimmt.

[1] E. H. AMAGAT, Ann chim. phys. **19**. 345. 1880. — [2] M. W. TRAVERS, Experimentaluntersuchung der Gase, p. 173. 1905. — [3] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29**. 38. 1893.

Werte von pv und v.

p Atm.	0,0°		15,50°		99,25°		200,25°	
	pv	v	pv	v	pv	v	pv	v
1	1,0000	1,000000	—	—	—	—	—	—
100	1,0690	0,010690	1,1290	5,011290	—	—	—	—
150	1,1030	0,007853	1,1630	0,007758	1,4770	0,009846	1,8480	0,012320
200	1,1380	0,005690	1,1980	0,005990	1,5135	0,007567	1,8840	0,009420
250	1,1730	0,004692	1,2350	0,004940	1,5500	0,006200	1,9200	0,007680
300	1,2090	0,004030	1,2685	0,004228	1,5860	0,005286	1,9560	0,006520
350	1,2460	0,003560	1,3050	0,003728	1,6225	0,004636	1,9930	0,005694
400	1,2830	0,003207	1,3410	0,003352	1,6590	0,004147	2,0300	0,005075
450	1,3200	0,002933	1,3780	0,003062	1,6950	0,003766	2,0670	0,004593
500	1,3565	0,002713	1,4150	0,002830	1,7310	0,003462	2,1040	0,004210
550	1,3935	0,002533	1,4520	0,002640	1,7675	0,003214	2,1400	0,003891
600	1,4315	0,002386	1,4890	0,002482	1,8040	0,003006	2,1762	0,003627
650	1,4685	0,002259	1,5260	0,002347	1,8400	0,002831	2,2120	0,003403
700	1,5045	0,002149	1,5620	0,002231	1,8760	0,002680	2,2480	0,003211
750	1,5400	0,002053	1,5985	0,002131	1,9130	0,002551	2,2840	0,003045
800	1,5775	0,001972	1,6340	0,002042	1,9490	0,002436	2,3200	0,002900
850	1,6140	0,001879	1,6690	0,001964	1,9860	0,002336	2,3560	0,002772
900	1,6490	0,001832	1,7060	0,001896	2,0210	0,002244	2,3915	0,002657
950	1,6850	0,001774	1,7410	0,001832	2,0660	0,002174	—	—
1000	1,7200	0,001720	1,7760	0,001776	2,0930	0,002093	—	—

39. Außerdem hat AMAGAT noch für die drei Temperaturen 0°, 15,4° und 47,8° die Isothermen bis zu dem enormen Druck von 3000 Atm. verfolgt. Für die Temperatur 0° ist in folgender Tabelle sowohl pv wie v selbst angegeben, für die beiden anderen Temperaturen nur v (in den bezeichneten Einheiten).

Werte von pv und v.

p Atm.	0°		15,4°	47,8°
	pv	v	v	v
1	1,0000	1,0000000	—	—
100	1,0690	0,0106900	—	—
200	1,1380	0,0056900	—	—
300	1,2090	0,0040300	—	—
400	1,2830	0,0032000	—	—
500	1,3565	0,0027130	—	—
600	1,4322	0,0023870	—	—
700	1,5050	0,0021500	0,0022340	—
800	1,5760	0,0019700	0,0020460	—
900	1,6515	0,0018350	0,0018950	—
1000	1,7250	0,0017250	0,0017780	0,0018930
1100	1,8007	0,0016370	0,0006850	0,0017850
1200	1,8690	0,0015575	0,0016040	0,0016945
1300	1,9383	0,0014910	0,0015330	0,0016175
1400	2,0048	0,0014320	0,0014720	0,0015510
1500	2,0700	0,0013800	0,0014180	0,0014930
1600	2,1352	0,0013345	0.0013700	0,0014420
1700	2,20065	0,0012945	0,0013260	0,0013960
1800	2,2644	0,0012580	0,0012880	0,0013540
1900	2,3275	0,0012250	0,0012545	0,0013160
2000	2,3890	0,0011945	0,0012225	0,0012805
2100	2.44965	0,0011665	0,0011940	0,0012490
2200	2,5102	0,0011410	0,0011685	0,0012200
2300	2,5714	0,0011180	0,0011445	0,0011945
2400	2,6340	0,0010975	0,0011225	0,0011705
2500	2,6950	0,0010780	0,0011010	0,0011480
2600	2,7547	0,0010595	0,0010825	0,0011265
2700	2,8134	0,0010420	0,0010630	0,0011070
2800	2,8686	0,0010245	0,0010450	0,0010850
2900	—	—	0,0010280	0,0010710
3000	—	—	0,0010125	—

40. WROBLEWSKI[1] hat als letzte Arbeit vor seinem Tode eine Untersuchung über die Abweichungen vom MARIOTTEschen Gesetz beim Wasserstoff, namentlich bei niedrigen Temperaturen, bis zu -182^0 ausgeführt, weil er hoffte, dadurch genaueren Aufschluß über die Bedingungen zu erhalten, unter denen der Wasserstoff flüssig gemacht werden kann.

Seine Versuche sind angestellt bei

$+99,14^0$	unter den Drucken	von	1 bis	70 Atm.
$+0^0$	„ „	„	1 „	70 „
$-103,55^0$	(sied. Äthylen)	„	1 „	70 „
$-182,45^0$	(sied. Sauerstoff)	„	16 „	70 „

Für jede Isotherme hat er zunächst das Volumen v des Wasserstoffs (bezogen auf dasjenige von 0^0 und 1 Atm. als Einheit) multipliziert mit p als quadratische Funktion von p dargestellt. So ergab sich:

I. Bei $99,14^0$ C $vp = 1,361299 + 0,001360051\,p - 0,000004099268\,p^2$

II. „ 0^0 $vp = 0,997398 + 0,001308924\,p - 0,000004258472\,p^2$

III. „ $-103,55^0$ $vp = 0,6187044 + 0,00087512\,p - 0,0000026916\,p^2$

IV. „ $-182,45^0$ $vp = 0,3322739 + 0,0002599317\,p - 0,0000003091856\,p^2$

Die Gesamtheit dieser Beobachtungen ließ sich durch die von SARRAU verbesserte VAN DER WAALSsche Formel darstellen:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{K\varepsilon^{-T}}{v^2}$$

worin $R = \frac{1}{273}$, $b = 0,00111665$, $K = 0,00051017$, $\varepsilon = 1,003892$ ist.

Die kritischen Konstanten sind dann aus den Formeln zu berechnen

$$\vartheta \cdot \varepsilon^{-\vartheta} = \frac{8}{28}\,\frac{K}{Rb} \quad , \qquad \pi = \frac{R\vartheta}{8b} \quad , \qquad \varphi = 3b \quad .$$

Durch Einsetzen der obigen Zahlen erhält man die Werte:

kritische Temperatur	$\vartheta =$	$-240,4^0$
kritischer Druck	$\pi =$	13,3 Atm.
kritisches Volumen	$\varphi =$	0,00335
Daraus die kritische Dichte	$\delta =$	0,027.

Es ist höchst interessant, wie nahe diese voraus berechneten kritischen Daten mit den von OLSZEWSKI[2] schließlich (mehr als 20 Jahre später) experimentell bestimmten Werten

$$\vartheta = -240,8 \quad , \qquad \pi \text{ zwischen } 13,4 \text{ und } 15 \text{ Atm.}$$

übereinstimmen. Doch soll das angeblich[3] auf sich kompensierenden Fehlern beruhen.

41. Sehr genaue Isothermen des Wasserstoffs hat SCHALKWIJK[4] im Laboratorium vom KAMERLINGH ONNES gemessen.

Er drückte seine Beobachtungen, welche das Druckintervall von 1 bis 60 Atm. umfaßten, bei 20^0 aus durch die Formel:

$$pv = 1,07258 + \frac{0,000667}{v} + \frac{0,00000098}{v} \quad ,$$

[1] S. v. WROBLEWSKI, Wien. Ber. **97.** 1325. 1883. — [2] K. OLSZEWSKI, DRUDEs Ann. **17.** 986. 1905. — [3] K. OLSZEWSKI, ibid. — [4] S. J. C. SCHALKWIJK, Communications Leyden. No. **70.** 1902; Beibl. **26.** 259. 1902.

wo v das spezifische Volumen des Wasserstoffs bei 0° 760 mm Druck unter 45° ist. Die Isotherme weicht sehr wenig von einer Graden ab.

Ebenso bestimmten KAMERLINGH ONNES und HYNDMAN[1] für reinsten Wasserstoff folgende Werte von pv, die auf 1 ‰ genau sein sollen.

$t = 0°$		20°	
p (Atm.)	pv	p (Atm.)	pv
44,996	1,0293	47,837	1,1040
49,376	1,0316	52,222	1,1067
53,249	1,0346	56,447	1,1095

Später haben KAMERLINGH ONNES und BRAAK[2] die Isothermen reinen Wasserstoffs auch bei sehr niedrigen Temperaturen, nämlich zwischen — 108° und — 217° C mit großer Genauigkeit bestimmt. Ein Teil ihrer Resultate ist in folgenden Zahlen enthalten ($pv = 1$ für 0° C und 1 Atm.)

$t = -103,57°$		$-139,88°$		$-164,14°$		$-182,81°$	
p Atm.	pv	p Atm.	pv	p Atm.	pv	p Atm.	pv
0,896	0,62082	(0,727	0,50307)	22,818	0,40065	0,479	0,33051
28,422	0,63208	25,432	0,49452	28,688	0,40164	46,603	0,32722
38,154	0,63648	33,774	0,49697	34,387	0,40253	55,331	0,32845
48,682	0,64143	41,273	0,49967	39,947	0,40376		
58,317	0,64628	48,558	0,50232				

$t = -195,27°$		$-204,70°$		$-212,82°$		$-217,41°$	
p Atm.	pv	p Atm.	pv	p Atm.	pv	p Atm.	pv
0,413	0,28486	0,363	0,25031	0,320	0,22056	0,295	0,20375
40,599	0,27367	35,487	0,23189	30,689	0,19480	46,419	0,16381
45,484	0,27337	38,640	0,23097	33,200	0,19339	52,898	0,16336
49,998	0,27343	42,438	0,23010	35,566	0,19210	58,971	0,16442
		61,917	0,23009	51,632	0,18767		
				61,438	0,18863		

E. Kohlensäure.

42. AMAGAT[3] hat in sorgfältigster Weise die Isothermen der Kohlensäure in den Grenzen der Temperatur 0° und 258° und in dem Druckintervall von 1 Atm. bis 1000 Atm. untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Werte von pv für alle untersuchten Temperaturen und Drucke angegeben. Dabei ist als Einheit des Druckes 1 Atm. genommen und als Einheit des Volumens dasjenige, welches 1 g gasförmige Kohlensäure bei 0° und dem Drucke einer Atmosphäre einnimmt. Es ist also $pv = 1$ für $t = 0°$ und $p = 1$. Nur oberhalb der Temperatur 31° gehören die Zahlen in unser eigentliches Gebiet. Indes sieht man aus dem Verlauf der Zahlen und Kurven, daß es unnatürlich ist, hier eine scharfe Trennung zu machen.

[1] H. KAMERLINGH ONNES u. H. H. FRANCIS HYNDMAN, Communications Leyden. Nr. 78. 1902. — [2] H. KAMERLINGH ONNES u. C. BRAAK, Communications Leyden. Nr. 97 u. 99. 1907. — [3] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29. 52. 1893.

Werte von pv.

p (Atm.)	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	137°	198°	258°
1	1,0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0,1050	0,1145	0,6800	0,7750	0,8500	0,9200	0,9840	1,0430	1,0960	1,1530	1,2065	1,3800	—	—
75	0,1535	0,1630	0,1800	0,2190	0,6200	0,7470	0,8410	0,9180	1,9880	1,0515	1,1180	1,3185	1,6150	1,8670
100	0,2020	0,2130	0,2285	0,2550	0,3090	0,4910	0,6610	0,7770	0,8725	0,9535	1,0300	1,2590	1,5820	1,8470
125	0,2490	0,2620	0,2785	0,3000	0,3350	0,3950	0,5100	0,6430	0,7590	0,8580	0,9470	1,2050	1,5530	1,8310
150	0,2950	0,3090	0,3260	0,3460	0,3770	0,4190	0,4850	0,5750	0,6805	0,7815	0,8780	1,1585	1,5295	1,8180
175	0,3405	0,3550	0,3725	0,3930	0,4215	0,4570	0,5055	0,5730	0,6515	0,7410	0,8320	1,1230	1,5100	1,8095
200	0,3850	0,4010	0,4190	0,4400	0,4675	0,5000	0,5425	0,5855	0,6600	0,7315	0,8145	1,0960	1,4960	1,8040
225	0,4305	0,4455	0,4655	0,4875	0,5130	0,5425	0,5825	0,6285	0,6815	0,7460	0,8175	1,0835	1,4890	1,8035
250	0,4740	0,4900	0,5100	0,5335	0,5580	0,5865	0,6250	0,6670	0,7135	0,7690	0,8355	1,0810	1,4870	1,8060
275	0,5170	0,5340	0,5545	0,5775	0,6040	0,6330	0,6675	0,7070	0,7515	0,8015	0,8600	1,0885	1,4875	1,8115
300	0,5595	0,5775	0,5985	0,6225	0,6485	0,6765	0,7100	0,7485	0,7900	0,8375	0,8900	1,1080	1,4935	1,8200
350	0,6445	0,6640	0,6850	0,7090	0,7365	0,7650	0,7980	0,8325	0,8725	0,9135	0,9615	1,1565	1,5210	1,8465
400	0,7280	0,7475	0,7710	0,7950	0,8230	0,8515	0,8840	0,9180	0,9560	0,9960	1,0385	1,2175	1,5630	1,8880
450	0,8090	0,8310	0,8550	0,8800	0,9075	0,9365	0,9690	1,0035	1,0400	1,0775	1,1190	1,2880	1,6160	1,9280
500	0,8905	0,9130	0,9380	0,9630	0,9900	1,0210	1,0540	1,0880	1,1250	1,1600	1,2005	1,3620	1,6775	—
550	0,9700	0,9935	1,0200	1,0465	1,0740	1,1035	1,1370	1,1720	1,2085	1,2430	1,2830	1,4400	1,7450	—
600	1,0195	1,0730	1,0995	1,1275	1,1570	1,1865	1,2190	1,2540	1,2900	1,3265	1,3655	1,5180	1,8120	—
650	1,1275	1,1530	1,1800	1,2075	1,2375	1,2680	1,3010	1,3360	1,3725	1,4085	1,4475	1,5960	1,8835	—
700	1,2055	1,2325	1,2590	1,2890	1,3190	1,3500	1,3825	1,4170	1,4535	1,4900	1,5285	1,6760	1,9560	—
750	1,2815	1,3105	1,3395	1,3700	1,4000	1,4315	1,4640	1,4985	1,5335	1,5705	1,6100	1,7565	2,0330	—
800	1,3580	1,3870	1,4170	1,4175	1,4790	1,5105	1,5435	1,5780	1,6140	1,6505	1,6890	1,8355	2,1080	—
850	1,4340	1,4625	1,4935	1,5245	1,5570	1,5885	1,6225	1,6575	1,6925	1,7285	1,7680	1,9150	2,1860	—
900	1,5090	1,5385	1,5685	1,6000	1,6325	1,6650	1,6995	1,7345	1,7710	1,8075	1,8460	1,9940	2,2600	—
950	1,5830	1,6115	1,6430	1,6740	1,7065	1,7395	1,7745	1,8100	1,8470	1,8845	1,9230	2,0720	2,3350	—
1000	1,6560	1,6850	1,7160	1,7480	1,7800	1,8140	1,8475	1,8840	1,9210	1,9590	1,9990	2,0720	—	—

Werte von pv.

p (Atm.)	0°	10°	20°	30°	32°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
31	0,7380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	0,7100	0,7860	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	0,6930	0,7750	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	0,0750	0,7640	0,8350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	0,0790	0,7420	0,8170	0,8820	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	0,7050	0,7895	0,8590	0,8750	0,8920	0,9235	—	—	—	—	—	—
44	—	0,6490	0,7490	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	0,1050	0,7380	0,8190	0,8350	0,8525	0,8880	0,9520	0,0110	1,0660	—	—	—
48	0,1050	—	0,7060	0,7930	—	—	0,8670	0,9330	0,9995	1,0520	—	—	—
50	—	0,1145	0,6800	0,7750	0,7920	0,8155	0,8525	0,9210	0,9840	1,0430	1,0980	1,1535	1,2070
53	—	—	0,6370	0,7460	—	—	0,8300	0,9020	0,9680	1,0280	1,0850	1,1420	1,1960
55	—	—	0,6020	0,7260	0,7455	0,8720	0,8135	0,8890	0,9570	1,0185	1,0760	1,1240	1,1785
56	—	—	0,5800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
57	—	—	0,1480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	0,1520	0,6680	0,6935	0,7245	0,7720	0,8555	0,9295	0,9940	1,0540	1,1130	1,1710
65	—	—	—	0,5950	0,6290	0,6690	0,7260	0,8200	0,8990	0,9690	1,0325	1,0930	1,1530
68	—	—	—	0,5350	0,5780	0,6310	0,6950	0,7970	0,8810	0,9530	1,0190	1,0810	1,1420
70	—	—	—	0,4800	0,5400	0,6020	0,6730	0,7820	0,8685	0,9430	1,0100	1,0730	1,1350
71	—	—	—	0,2350	—	—	—	—	—	—	—	—	—
72	—	—	—	0,2230	0,4910	—	—	—	—	—	—	—	—
73	—	—	—	—	0,4600	—	—	—	—	—	—	—	—
74	—	—	—	0,2190	0,4050	0,5310	—	—	—	—	—	—	—
74,5	—	—	—	—	0,3400	—	—	—	—	—	—	—	—
75	—	—	—	0,2190	0,2680	0,5100	0,6130	0,7410	0,8360	0,9170	0,9880	1,0535	1,1180
76	—	—	—	—	0,2495	0,4850	—	—	—	—	—	—	—
78	—	—	—	0,2205	0,2410	0,4200	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	0,2225	—	0,3180	0,5400	0,7000	0,8030	0,8900	0,9660	1,0335	1,1005
82	—	—	—	—	—	0,2810	0,5030	—	—	—	—	—	—
85	—	—	—	—	—	0,2670	0,4350	0,6510	0,7690	0,8630	0,9425	1,0135	1,0835
90	—	—	—	—	—	0,2650	0,3410	0,5990	0,7340	0,8350	0,9190	0,9935	1,0655
95	—	—	—	—	—	—	0,3140	0,5460	0,6980	0,8660	0,8960	0,9735	1,0480
100	—	—	—	—	—	—	0,3090	0,4910	0,6610	0,7770	0,8720	0,9540	1,0305
110	—	—	—	—	—	—	0,3130	0,4170	0,5880	0,7210	0,8649	0,9140	0,9970

Im Intervall von 1 bis 50 Atm. sind in dieser Tabelle keine Zahlen enthalten. Die Ergänzungen für diese Fälle sind in der Tabelle auf p. 1267 gegeben, welche im übrigen ganz so eingerichtet ist, wie die erste.

Über die rechnerische Verwertung der Zahlen von AMAGAT hat MOLLIER ausführliche Arbeiten und Tabellen publiziert.[1] Auch sonst sind diese Beobachtungen vielfach zur Prüfung von Zustandsgleichungen benutzt worden.

43. Messungen der Kompressibilität von Kohlensäure bei niedrigen Drucken sind ausgeführt von AMAGAT[2], FUCHS[3], LEDUC[4], CHAPPUIS[5], KEESOM.[6] Letzterer hat auch eine Reihe von Isothermen bestimmt. Er gibt die Werte von pv für jede Temperatur in ihrer Abhängigkeit von p, stellt aber auch eine Tabelle auf, in der sie als Funktion von $1/v$ erscheinen. Ein Auszug aus letzterer Tabelle ist in folgendem angeführt:

$\frac{1}{v}$	pv für Kohlensäure					
	$t = 25{,}55^0$	$30{,}89^0$	$34{,}02^0$	$41{,}95^0$	$48{,}10^0$	$57{,}75^0$
80	—	—	—	—	—	0,8583
100	—	0,6855	0,6538	0,6997	0,7349	0,7903
120	—	0,5653	0,5844	0,6335	0,6712	0,7285
140	—	0,5037	0,5240	0,5746	0,6135	0,6743
160	—	0,4499	0,4708	0,5237	0,5640	0,6273
180	—	0,4089	0,4254	0,4796	0,5212	0,5864
200	—	0,3646	0,3863	0,4416	0,4847	0,5521
220	—	0,3314	0,3494	0,4094	0,4536	0,5226
240	—	0,3041	0,3226	0,3819	0,4264	0,4991
260	—	0,2806	0,3021	0,3597	0,4048	0,4812
280	—	0,2611	0,2825	0,3423	0,3872	0,4692
300	—	0,2448	0,2677	0,3302	0,3763	—
320	—	0,2333	0,2590	0,3245	0,3737	—
340	—	0,2273	0,2554	0,3255	0,3817	—
360	0,1806	0,2305	0,2588	0,3362	—	—
380	0,1886	0,2427	0,2742	—	—	—
400	0,2084	0,2690	0,3031	—	—	—
420	0,2442	0,3199	—	—	—	—
440	0,3118	—	—	—	—	—

F. Äthylen.

44. AMAGAT[7] hat die Isothermen des Äthylens zwischen den Temperaturen 0^0 bis $198{,}5^0$ und den Drucken 1 Atm. bis 1000 Atm. bestimmt. Als Einheit des Druckes ist 1 Atm., als Einheit des Volumens dasjenige angenommen, welches 1 g Äthylen bei 1 Atm. Druck und 0^0 erfüllt, so daß $pv = 1$ ist für $p = 1$ Atm. und $t = 0^0$.

45. Da in dem Druckintervall von 1 bis 50 Atm. in nebenstehender Tabelle keine Zahlen angegeben sind und da in der Nähe der kritischen Temperatur ($9{,}2^0$) das Produkt pv sich eigentümlich verhält, so sind in der folgenden Tabelle (p. 1270) Ergänzungen gegeben, die im übrigen sich der ersten Tabelle vollkommen anschließt.

---

[1] R. MOLLIER, Ztschr. f. phys. Chem. **17**. 751. 1895; Ztschr. f. ges. Kälteindustrie **3**. 7. 1896. — [2] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (4) **29**. 246. 1873. — [3] F. FUCHS, WIED. Ann. **35**. 430. 1888. — [4] A. LEDUC, Recherches sur les gaz, p. 86; Ann. chim. phys. (7) **15**. 5. 1898. — [5] P. CHAPPUIS, Trav. Bureau intern. **13**. 1903. — [6] W. H. KEESOM, Comm. Leyden. Nr. **88**. 1903. — [7] E. H. AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) **29**. 46. 1893.

Werte von pv.

p (Atm.)	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	137,5°	198,5°
1	1,0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0,1755	0,4200	0,6290	0,7310	0,8140	0,8375	0,9535	1,0175	1,0770	1,1350	1,1920	1,3736	1,6520
75	0,2425	0,2655	0,3110	0,4300	0,5905	0,7045	0,8000	0,8815	0,9550	1,0260	1,0940	1,3056	1,6140
100	0,3100	0,3305	0,3600	0,4030	0,4705	0,5665	0,6680	0,7620	0,8465	0,9265	1,0050	1,2426	1,5800
125	0,3750	0,3950	0,4225	0,4530	0,4990	0,5550	0,6245	0,7090	0,7920	0,8690	0,9450	1,2030	1,5540
150	0,4405	0,4595	0,4850	0,5150	0,5505	0,5945	0,6490	0,7090	0,7760	0,8490	0,9240	1,1780	1,5400
175	0,5040	0,5280	0,5475	0,5770	0,6090	0,6480	0,6920	0,7435	0,7980	0,8575	0,9245	1,1670	1,5350
200	0,5650	0,5850	0,6095	0,6380	0,6690	0,7030	0,7440	0,7895	0,8380	0,8900	0,9460	1,1740	1,5368
225	0,6270	0,6475	0,6720	0,6995	0,7285	0,7615	0,7985	0,8041	0,8855	0,9345	0,9860	1,1956	1,5490
250	0,6870	0,7080	0,7325	0,7590	0,7880	0,8200	0,8560	0,8955	0,9370	0,9830	1,0315	1,2284	1,5690
300	0,8055	0,8270	0,8520	0,8780	0,9075	0,9390	0,9720	1,0085	1,0475	1,0885	1,1330	1,3100	1,6276
350	0,9229	0,9440	0,9690	0,9955	1,0250	1,0555	1,0857	1,1205	1,1580	1,1990	1,2420	1,4060	1,7010
400	1,9365	1,0585	1,0840	1,1115	1,1405	1,1705	1,2020	1,2350	1,2725	1,3135	1,3560	1,5104	1,7900
450	1,1465	1,1705	1,1975	1,2255	1,2550	1,2855	1,3175	1,3505	1,3865	1,4255	1,4660	1,6150	1,8858
500	1,2555	1,2800	1,3075	1,3370	1,3670	1,3985	1,4310	1,4645	1,5000	1,5360	1,5775	1,7212	1,9846
550	1,3640	1,3895	1,4165	1,4465	1,4770	1,5090	1,5420	1,5765	1,6115	1,6470	1,6855	1,8290	2,0868
600	1,4725	1,4985	1,5250	1,5555	1,5865	1,6180	1,6520	1,6865	1,7215	1,7570	1,7950	1,9876	2,1910
650	1,5785	1,6035	1,6325	1,6630	1,6930	1,7265	1,7610	1,7950	1,8305	1,8665	1,9035	2,0450	2,2950
700	1,6835	1,7090	1,7375	1,7680	1,7995	1,8330	1,8670	1,9015	1,9365	1,9735	2,0115	2,1526	2,3990
750	1,7865	1,8130	1,7420	1,8725	1,9050	1,9385	1,9720	2,0080	2,0420	2,0800	2,1190	2,2604	2,5030
800	1,8880	1,9165	1,9460	1,9770	2,0100	2,0425	2,0775	2,1130	2,1495	2,1865	2,2245	2,3684	2,6060
850	1,9900	2,0190	2,0495	2,0815	2,1140	2,1475	2,1820	2,2185	2,2555	2,2925	2,3300	2,4762	2,7104
900	2,0905	2,1215	2,1530	2,1850	2,2175	2,2505	2,2865	2,3225	2,3595	2,3970	2,4345	2,5848	2,8140
950	2,1900	2,2215	2,2525	2,2865	2,3200	2,3545	2,3900	2,4265	2,4635	2,5005	2,5390	2,6916	—
1000	2,8209	2,3205	2,3535	2,3870	2,4215	2,4565	2,4925	2,5290	2,5660	2,6035	2,6425	2,7980	—

Werte von pv.

p (Atm.)	0°	5°	7,5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
36	0,6340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	0,6165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	0,5955	0,6490	0,6735	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	—	—	—	0,6820	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0,5330	0,6155	0,6425	0,6685	—	—	—	—	—	—	—	—	—
41	0,1610	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	0,1570	0,5730	0,6085	0,6370	0,7320	—	—	—	—	—	—	—	—
43	0,1580	0,5470	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	0,1600	0,5150	0,5675	0,6030	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	0,4770	—	—	0,6980	—	—	—	—	—	—	—	—
46	0,1645	0,1890	0,5100	0,5620	0,6840	—	—	—	—	—	—	—	—
47	—	0,1850	0,4670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48	0,1695	0,1855	0,3300	0,5075	—	—	0,8300	—	—	—	—	—	—
49	—	0,1875	0,2150	0,4700	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0,1755	0,1900	0,2075	0,4200	0,6290	0,7310	0,8140	0,8865	—	—	—	—	—
51	—	—	—	0,2900	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	0,1810	0,1945	0,2060	0,2400	0,5975	—	—	—	—	—	—	—	—
53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54	—	—	0,2090	0,2290	0,5610	0,6905	0,7810	0,8595	0,9290	—	—	—	—
56	—	0,2050	0,2125	0,2270	0,5235	—	—	—	—	0,9850	—	—	—
58	—	—	0,5180	0,2285	0,4805	—	—	—	—	—	—	—	—
60	0,2025	0,2145	—	0,2315	0,4300	0,6195	0,7285	0,8170	0,8925	0,9630	1,0285	1,0920	1,1530
65	—	—	—	—	0,3310	0,5500	0,6805	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	0,3110	0,4830	0,6310	0,7430	0,8315	0,9090	0,9795	—	—
75	0,2425	0,2535	—	0,2655	0,3110	0,4030	0,5805	0,7045	0,8000	0,8815	0,9550	1,0260	1,0940
80	0,2565	—	—	0,2785	0,3165	0,3990	0,5390	0,6660	0,7670	0,8555	0,9310	1,0050	1,0755
90	—	—	—	—	0,3370	0,3915	0,4875	0,6060	0,7090	0,8035	0,8840	—	—
100	0,3100	—	—	0,3305	0,3600	0,4030	0,4710	0,5655	0,6680	0,7620	0,8465	0,9265	1,0050

G. Edelgase.

46. Die Edelgase Argon, Helium, Krypton, Neon, Xenon wurden von RAMSAY und TRAVERS[1] in einer ausgezeichneten Arbeit auf ihr Verhalten gegenüber dem MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz untersucht.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate in übersichtlicher Weise geordnet. Die Drucke p sind in Metern gemessen. Von jedem Gase wurden so viel Gramm genommen, als das Molekulargewicht (das am Kopfe jeder Tabelle angegeben ist) beträgt und die Volumina ω eines Grammmoleküls wurden in Kubikzentimetern gemessen. Die Tabellen enthalten aber nicht ω selbst, sondern $p\omega$, aus dem das Verhalten der Gase am einfachsten sich ergibt. Zur Prüfung der angewendeten Methode wurde Stickstoff gemessen und ergab Werte, die mit denen von AMAGAT vortrefflich übereinstimmten.

Helium (4 g) Temp. 11,2°		Neon (20 g) Temp. 11,2°		Argon (39,9 g) Temp. 11,2°		Krypton (81,54 g) Temp. 11,2°		Xenon (164 g) Temp. 11,2°	
p (m)	$p\omega$	p (m)	$p\omega$	p (m)	$p\omega$	p (m)	$p\omega$	p (m)	$p\omega$
21,120	17426	—	—	22,945	17771	19,669	17166	19,492	15042
30,918	17460	29,870	17638	30,935	17583	29,859	16523	25,018	14022
40,377	17452	41,822	17609	40,358	17274	40,828	15895	30,923	12894
52,557	17466	53,868	17652	52,505	17038	52,792	14990	35,125	11917
66,119	17647	64,407	17739	66,021	16853	66,420	14264	40,430	9420
17,012	17859	71,458	1777[illegible]	76,852	16889	77,322	13924		
Temp. 237,3°		Temp. 237,3°		Temp. 237,3°		Temp. 237,3°		Temp. 237,3°	
—	—	33,810	31304	32,844	32460	38,707	31924	40,681	30114
40,956	30950	41,530	31193	44,450	32233	49,448	31680	52,915	29656
53,206	30790	54,157	31136	53,927	32108	60,229	31521	58,927	29313
66,929	30892	64,582	31190	64,482	32222	68,044	31473	66,997	29223
77,884	31285	71,840	31124	71,542	32203	79,108	31830	77,935	29288
				77,954	32174				

VI. Theoretische Darstellung der Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz.

47. Da die Gleichung $pv = \text{const}$ nur für geringe Druckintervalle gilt, so ist es die Aufgabe der Theorie, unter Benutzung der durch die Beobachtungen gegebenen Anhaltspunkte, eine erweiterte Formel zu finden, welche den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen bei Gasen darstellt. Wenn das nicht ausreichend — für die Genauigkeit der Beobachtungen — gelingt, kann man versuchen, die Abweichungen in ihrer Abhängigkeit von p oder v durch Reihen darzustellen.

48. Die Abweichungen der Gase (und ungesättigten Dämpfe) vom MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetz wurden von VAN DER WAALS[2] auf zwei Ursachen zurückgeführt. Die erste beruht darauf, daß bei der Zusammendrückung eines Gases nicht der ganze Raum, den das Gas einnimmt, verkleinert werden kann, sondern nur der Raum, welcher übrig bleibt, wenn man das Volumen der vorhandenen Moleküle, bezw. eine davon abhängige Größe abzieht. Statt v in der MARIOTTEschen Formel ist also zu setzen $v - b$, wo b nach VAN DER WAALS das vierfache Volumen aller Moleküle bedeutet. Die zweite Ursache beruht darauf,

[1] W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 675. 1901. — [2] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität 1872, deutsch von F. ROTH. Leipzig 1881. 2. Aufl. Frühere Versuche für eine theoretische Erweitung des MARIOTTEschen Gesetzes sind angestellt worden von: Th. REYE, POGG. Ann. **116**. 424. 1862 (s. H. W. SCHRÖDER VON DER KOLK, POGG. Ann. **116**. 429. 1862; **126**. 333. 1865). — A. DUPRÉ, Ann. chim. phys. (4) **1**. 168. 1864. — E. BUDDE, KOLBEs Journ. **9**. 39. 1874. — G. A. HIRN, Theorie mécanique de la chaleur **2**. 215. 1864.

daß zur Volumenverkleinerung nicht bloß der äußere Druck p wirksam ist, sondern auch noch ein von den inneren Anziehungskräften zwischen den Molekülen herrührender Druck, der sogenannte Kohäsionsdruck, den VAN DER WAALS als dem Volumen des Gases umgekehrt quadratisch proportional setzt. Daher lautet die Formel von VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad .$$

Dabei nimmt VAN DER WAALS für seine Berechnungen stets an, daß das Volumen in Teilen des Anfangsvolumens, d. h. des Volumens beim Drucke $p = 1$ Atm. und bei der Temperatur $T = 273^0$ gemessen wird. Es ist dann also

$$(1 + a)(1 - b) = 273\,R \quad ,$$

woraus sich R berechnet. Für verschiedene Gase ist R umgekehrt proportional dem Molekulargewicht. Diese Formel wurde von VAN DER WAALS zunächst auf Kohlensäure angewendet, dann auch auf Äthylen und Stickoxydul und gab in den damals bekannten Grenzen der Temperaturen und Drucke sehr gut übereinstimmende Werte. Auch ROTH[1] wendete die VAN DER WAALSsche Formel auf seine Messungen an und fand nur, daß das b etwas variabel ist, was schon VAN DER WAALS selbst als möglich hingestellt hatte.[2]

49. So ausgezeichnet die VAN DER WAALSsche Formel den allgemeinen Verlauf der Isothermen angibt und insbesondere das Vorhandensein des kritischen Zustands der Dämpfe darstellt, so zeigt es sich doch, daß sie eine genauere numerische Darstellung von Versuchsresultaten nicht erlaubt. Mit konstanten Werten von a und b lassen sich einigermaßen ausgedehnte Versuchsreihen nicht darstellen. Daß die Größe b, auch rein theoretisch genommen, nicht ganz konstant ist, hat VAN DER WAALS selbst schon in seiner grundlegenden Arbeit betont. Aber die Art und Weise, wie b vom Volumen und eventuell von der Temperatur abhängt, war zunächst nicht zu ermitteln.

Die größere Genauigkeit der Messungen und die weitere Ausdehnung des Intervalls von Drucken und Temperaturen, in denen Beobachtungen vorliegen, zeigten, daß die VAN DER WAALSsche Formel eben nur den qualitativen, nicht den quantitativen Verlauf der Erscheinungen gibt.

50. Daß aber der allgemeine Gang der Erscheinungen durch die VAN DER WAALSsche Formel überraschend gut dargestellt wird, ergibt sich aus einer Reihe von auffallenden, mit der Erfahrung übereinstimmenden Folgerungen.

Dazu gehört zunächst und vor allen Dingen die Existenz eines kritischen Zustandes der Gase, welcher sich aus der Formel ergibt und dessen Bestimmungsstücke berechnet werden können, wenn a, b und R bekannt sind. Numerisch allerdings weichen die berechneten kritischen Bestimmungsstücke (Temperatur, Druck, Volumen) stark von den beobachteten ab, wenn man nicht umgekehrt die Konstanten a und b erst aus den kritischen Bestimmungsstücken berechnet.

51. Zweitens ergibt sich aus der VAN DER WAALSschen Formel die Existenz eines Minimums von pv bei allen Temperaturen.

Aus der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

folgt nämlich

[1] F. ROTH, WIED. Ann. **11.** 28. 1880. — [2] In bezug auf die numerische Berechnung von a und b aus den kritischen Konstanten siehe PH. A. GUYE und L. FRIEDRICH, Arch. de Genève (4) **9.** 505. 1900; **13.** 559. 1902. Einfachere Berechnungsweisen sind von E. HÄNTZSCHEL, DRUDES Ann. **16.** 565. 1905 und J. P. KUENEN, ibid. **17.** 189. 1905, angegeben.

$$p v = R T \frac{v}{v - b} - \frac{a}{v} \quad .$$

Das Minimum von $p v$ bei Veränderung von v wird erhalten durch

$$\frac{d(p v)}{d v} = 0 \quad ,$$

also

$$\frac{R T}{v - b} - R T \frac{v}{(v - b)^2} + \frac{a}{v^2} = 0 \quad \text{oder} \quad R T = \frac{a}{b} \left(\frac{v - b}{v} \right)^2 \quad .$$

Für diesen Wert von v und den zugehörigen Druck ist $p v$ ein Mininum. Allgemein ergibt sich

$$\frac{d(p v)}{d v} = - R T \frac{b}{(v - b)^2} + \frac{a}{v^2} \quad .$$

Die Größe $d(p v)/d v$ ist > 0 wenn

$$\frac{a}{v^2} > \frac{R T b}{(v - b)^2}$$

ist oder wenn

$$R T < \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{v} \right)^2$$

ist. In diesem Falle nimmt $p v$ mit wachsendem v, also abnehmendem Drucke zu, mit wachsendem Drucke nimmt es also ab. Das ist der Fall bei allen Gasen in gewöhnlicher Temperatur außer dem Wasserstoff. Für eine bestimmte Temperatur wird bei wachsendem Volumen

$$R T = \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{v} \right)^2 \quad .$$

Dann ist das Minimum von $p v$ erreicht.

Ist dagegen

$$R T > \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{v^2} \right)^2 \quad ,$$

so ist $d(p v)/d v < 0$, bei abnehmendem Volumen, also wachsendem Druck nimmt $p v$ zu. Das ist der Fall bei Wasserstoff.

Da bei Wasserstoff in gewöhnlicher Temperatur

$$R T > \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{v} \right)^2$$

ist, so muß man zu tiefen Temperaturen übergehen, um

$$R T \leqq \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{v} \right)^2$$

zu machen. Die Minima zeigen sich also bei Wasserstoff erst bei tiefen Temperaturen.

52. Nach den Versuchen von AMAGAT zeigt die Kurve, welche die Minima bei verschiedenen Temperaturen verbindet, eine parabolische Gestalt. Wir erhalten die Gleichung dieser Kurve, indem wir T aus den beiden Gleichungen eliminieren

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R T \quad ,$$

$$\frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{v} \right)^2 = R T \quad .$$

Die Elimination ergibt

$$p = -\frac{2a}{v^2} + \frac{a}{b}\frac{1}{v} \quad .$$

Für einen bestimmten Druck, also ein bestimmtes Volumen, hat dieses Minimum nach den AMAGATschen Kurven einen größten Wert. Die eben erhaltene Gleichung läßt sich schreiben

$$\frac{1}{16b^2} - \frac{p}{2a} = \left(\frac{1}{4b} - \frac{1}{v}\right)^2$$

und ergibt diesen Punkt für $v = 4b$, $p = \frac{1}{8}\frac{a}{b^2}$.

53. VAN DER WAALS hat seine Formel zuerst an REGNAULTS Resultaten geprüft. Da REGNAULT seine Zahlen durch eine Formel mit zwei Konstanten A und B darstellte, die umgeformt sich schreiben läßt

$$pv = (1 + A + B) - \frac{A + 2B}{v} + \frac{B}{v^2} \quad ,$$

und da andererseits die VAN DER WAALSsche Formel sich schreiben läßt

$$pv = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp \quad ,$$

wobei für bp gesetzt werden kann b/v, so stimmen diese Formeln überein, die REGNAULTschen Beobachtungen werden also durch die Formel von VAN DER WAALS direkt dargestellt und die Konstanten a und b lassen sich aus REGNAULTS A und B berechnen.

54. Auch die ersten Versuche von AMAGAT über Luft in kleineren Druckintervallen stellte VAN DER WAALS mit seiner Formel dar. Die Übereinstimmung ist aus folgenden Tabellen zu ersehen:

Luft

Druck p (in m Hg)	pv beobachtet von AMAGAT	pv berechn. von VAN DER WAALS	Druck p (in m Hg)	pv beobachtet von AMAGAT	pv berechn. von VAN DER WAALS
1	1000	1000	64,00	—	977
9,94	994	—	68,55	979	—
19,77	998	—	72,16	—	978
24,07	—	984	78,67	984	—
29,53	984	—	84,22	—	980
34,90	—	982	89,03	989	—
39,25	981	—	99,85	998	—
45,24	—	978	101,47	—	990
48,86	977	—	111,09	1009	—
55,50	—	977	133,89	—	1009
58,64	977	—			

55. Auch bei Äthylen fand BAYNES[1] mittels der VAN DER WAALSschen Formel vorzügliche Übereinstimmung mit AMAGATS Beobachtungen und insbesondere das Minimum von pv. Die Zahlenwerte ergeben sich, wenn p in Atmosphären ausgedrückt ist, so, daß die VAN DER WAALSsche Formel lautet

$$p = \frac{0{,}0037\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)}{v - 0{,}0024} - \frac{0{,}00786}{v^2} \quad .$$

[1] C. R. E. BAYNES, Nature 23. 186. 1880.

Die Zusammenstellung von Beobachtung und Berechnung ist in folgenden Tabellen enthalten:

Äthylen

Druck p (in Atm.)	pv beobachtet von AMAGAT	pv berechnet von BAYNES	Druck p (in Atm.)	pv beobachtet von AMAGAT	pv berechnet von BAYNES
31,58	914	895	133,26	520	520
45,80	781	782	176,01	643	642
59,38	522 [1]	624	233,58	807	805
72,86	416	387	282,21	941	940
84,16	399	392	339,14	1067	1067
94,53	413	413	398,71	1248	1254
110,47	454	456			

56. Für die Abhängigkeit des Druckes (bei konstantem Volumen) von der Temperatur ergibt sich aus der Formel VAN DER WAALS

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad ,$$

da v als konstant anzusehen ist

$$p = \gamma T - \delta \quad ,$$

worin $\gamma = R/b - v$, $\delta = a/v^2$ ist, so daß p eine lineare Funktion von T ist. Nach CLAUSIUS-SARRAU (s. unten Nr. 59) wäre dagegen

$$p = \gamma T - \delta \varepsilon^{-T} \quad .$$

Nun haben RAMSAY und YOUNG bei ihren ausgedehnten Messungen über Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigsäure[2] u. s. w. immer die lineare Formel $p = \gamma T - \delta$ bestätigt gefunden. (Dagegen fand YOUNG[3] bei einer ausführlichen Untersuchung des Isopentans, daß γ und δ nicht durchweg konstant seien.) FITZGERALD[4] hat dazu die Bemerkung gemacht, daß aus $p = \gamma T - \delta$ folgt, daß die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen nur eine Funktion der Temperatur, nicht des Volumens ist, und daß für die Dämpfe sich die Energie und die Entropie in den Formen darstellen lassen müssen:

$$U = \varphi(T) + \psi(v) \quad , \qquad S = \varphi_1(T) + \psi_1(v) \quad .$$

Obwohl aber RAMSAY und YOUNG fanden, daß bei konstantem Volumen

$$p = \gamma T - \delta$$

ist, behaupten sie jedoch ausdrücklich, daß γ und δ nicht in so einfacher Weise vom Volumen abhängen, wie es die VAN DER WAALSsche Formel verlangt. Nach dieser wäre nämlich:

$$\gamma = \frac{R}{v-b} \quad , \qquad \delta = \frac{a}{v^2} \quad .$$

57. Man hat sich vielfach bemüht, unter Festhaltung des VAN DER WAALSschen Gedankens vom Kohäsionsdrucke und vom Zwischenvolumen, die Formel von VAN DER WAALS zu ändern, teils rein empirisch tastend, um vorliegende Versuchsresultate möglichst genau darzustellen, teils theoretisch, indem man die Grundlagen, die kinetische Gastheorie und insbesondere den Virialsatz schärfer auf die betreffenden Vorgänge anwendete.

58. Die rein empirischen Versuche, die VAN DER WAALSsche Formel zu ergänzen und zu verbessern, sind zahlreich. Schon die ausführlichen Versuche

[1] Wohl ein Druckfehler bei AMAGAT, wie BAYNES zeigt. — [2] W. RAMSAY u. S. YOUNG, Phil. Mag. (5) **23.** 435. 1887; **24.** 196. 1887 u. s. w. — [3] S. YOUNG, Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 193. 1899. — [4] G. F. FITZGERALD, Proc. Roy. Soc. **42.** 50. 1887.

von ANDREWS über die Kohlensäure vom Jahre 1876 ließen sich nicht mehr direkt mittels der VAN DER WAALSschen Formel darstellen, wenn die Größe a als eine Konstante, die nicht von der Temperatur unabhängig wäre, angenommen würde, und CLAUSIUS[1] machte es wahrscheinlich, daß a eine Temperaturfunktion sei. Zunächst setzte er versuchsweise $a = K/T$ für Kohlensäure, mußte aber dann[2] eine allgemeinere Form $a = AT^{-n} - B$ einführen, worin n und B neue Konstanten sind. Weiter aber führte er in dem Druckgliede a/v^2 statt der Größe v allein die Größe $v + \beta$ ein, so daß die CLAUSIUSsche Formel lautet

$$\left(p + \frac{AT^{-n} - B}{(v + \beta)^2}\right)(v - b) = RT \quad ,$$

eine Formel, welche also nur als eine Interpolationsformel mit fünf Konstanten, ohne spezielle theoretische Begründung anzusehen ist.

59. SARRAU[3] wendete zuerst die CLAUSIUSsche Form

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{KT^{-1}}{(v + \beta)^2}$$

an, um die Beobachtungen von AMAGAT über Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Sumpfgas, Kohlensäure, Äthylen zu berechnen, fand aber, daß die ursprüngliche VAN DER WAALSsche Formel die Beobachtungen an Kohlensäure besser wiedergibt, und wendete endlich[4] eine etwas modifizierte Formel an:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{k\varepsilon^{-T}}{(v + \beta)^2} \quad ,$$

für welche er aus den Versuchen von AMAGAT über Kohlensäure die Konstanten berechnete. Wird als Druckeinheit 1 Atm. genommen, als Volumeneinheit dasjenige bei 0° und 1 Atm., und setzt man $R = 1/273$, so sind die Konstanten

$$b = 0{,}000846 \quad , \qquad \beta = 0{,}001004 \quad ,$$
$$k = 0{,}016253 \quad , \qquad \varepsilon = 1{,}00276 \quad .$$

Ebenso berechnete er später[5] die Konstanten für Stickstoff zu $R = 1/273$, $\alpha = 0{,}001276$, $\log k = 7{,}65220 - 10$, $\log(\log \varepsilon) = 7{,}14327 - 10$, woraus sich der kritische Druck zu 32,91 Atm., die kritische Temperatur zu -142^0 ergibt.

60. VAN LAAR[6] machte ebenfalls, wie SARRAU, in der Formel

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{f(T)}{(v + \beta)^2}$$

die Annahme $f(T) = \varkappa\gamma^{-T}$, wo $\varkappa$ und γ Konstanten sind, während STARKWEATHER[7] komplizierter

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{A}{T v^{2/3}(v^{1/3} + \gamma)}$$

setzte und dadurch Anschluß an die Beobachtungen suchte.

Später untersuchte und diskutierte VAN LAAR[8] im Anschluß an DIETERICIS Formel (s. unten Nr. 61) noch andere Formen der Zustandsgleichung z. B.

$$p\,v = RT\left(1 - \frac{\beta e^{\frac{a_0}{RT}} - \gamma}{v}\right) \quad .$$

---

[1] R. CLAUSIUS, WIED. Ann. **9.** 337. 1880. Siehe über die CLAUSIUSsche Formel E RIECKE, ibid. **54.** 739. 1895. — [2] R. CLAUSIUS, WIED. Ann. **14.** 279. 1881. — [3] SARRAU, C. R. **94.** 639. 718. 845. 1882. — [4] SARRAU, C. R. **101.** 941. 1145. 1885. — [5] SARRAU, C. R. **110.** 880. 1890. — [6] J. J. VAN LAAR, Ztschr. f. phys Chem. **11.** 433. 1893. — [7] G. W. STARKWEATHER, Am. Journ. of Science (4) **7.** 129. 1897. — [8] J. J. VAN LAAR, Mus. Teyler (2) **7.** 1901; Beibl. **25.** 506. 1901.

GÖBEL[1] bringt die Zustandsgleichung in die Form

$$p = \frac{RT}{v - b_0 + b_1 p} - \frac{a}{(v - \alpha)^2}$$

und berechnet die Konstanten für Kohlensäure, Äthylen, Stickoxydul, Stickstoff, Sauerstoff und Luft.

61. DIETERICI[2] stellte die beiden abweichenden Formeln auf

$$\left(p + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v - b) = RT$$

und

$$p(v - b) = RTe^{-\frac{c}{RTv}} \quad ,$$

welche wenigstens das Verhältnis der kritischen Dichte zur normalen = 3,7 geben, wie es die Beobachtungen verlangen. Die Formeln sind als rein empirische anzusehen.

62. Eine rechnerische Untersuchung der Resultate von YOUNG an Isopentan (s. Band III, p. 1132f.) führte ROSE-INNES[3] zu dem Schlusse, daß alle bis jetzt vorgeschlagenen Zustandsgleichungen versagen. Er stellt die Formel auf

$$p = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{e}{v + k - \frac{g}{v^2}}\right) - \frac{l}{(v + k)} \quad ,$$

worin R, e, k, g, l Konstanten sind.

Diese Formel erweist sich auch für Äther[4] und für normales Pentan[5] gültig.

63. Die VAN DER WAALSsche Formel ist vielfach auch theoretisch ergänzt worden, ohne daß man aber dadurch zu einfachen Resultaten gelangte.

So hat KAMERLINGH ONNES[6] das b in der VAN DER WAALSschen Formel als variabel angenommen. Wenn m das Volumen aller Moleküle in der Volumeneinheit, r eine Zahl, χ eine für alle Körper gleiche Funktion ist, dann lautet seine allgemeine Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - rm)\chi\left(\frac{m}{v}\right) = RT \quad .$$

64. Eine Analyse des kinetischen Problems führte VIOLI[7] auf die Form

$$p + \frac{a}{2\,[v(1 - b)(1 - \alpha t)]^2}\, v(1 - b) = R \quad ,$$

worin a, b vom Molekulargewicht μ und von der Anzahl der Atome im Molekül abhängen.

65. Ausführliche Untersuchungen über die Zustandsgleichung aus der kinetischen Gastheorie stellte TAIT[8] an. Er kam auf die Form

$$p(v - \beta) = RT - \frac{A}{v - \gamma} + \frac{E}{v - a}$$

[1] J. B. GÖBEL, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 471. 1904. — [2] C. DIETERICI, WIED. Ann. **69.** 685. 1899. — [3] J. ROSE-INNES, Phil. Mag. (5) **44.** 76. 1897. — [4] J. ROSE-INNES, ibid. (5) **45.** 102. 1898. — [5] J. ROSE-INNES und S. YOUNG, ibid. (5) **47.** 353. 1899. — [6] H. KAMERLINGH ONNES, Versl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam 1881; Beibl. **5.** 718; Arch. Néerl. **30.** 101. 1896. — [7] A. VIOLI, Rend. Acc. Lincei **4.** 285. 316. 462. 513. 1888. — [8] P. G. TAIT, Proc. Edinb. Soc. **16.** 65. 1889.

und bestätigte sie auch an den Messungen von ANDREWS. Später stellte er[1] für Äther die Gleichung auf:

$$p = 27{,}2\left(1 - \frac{(v - 3{,}5)^3}{v^2(v - 1{,}5)}\right) \quad .$$

Eine Diskussion über die Formel von VAN DER WAALS gegenüber der von TAIT fand zwischen RAYLEIGH, KORTEWEG und TAIT statt.[2]

66. Für schwach komprimierte Gase leitet REINGANUM[3] aus dem Virialsatze eine Zustandsgleichung her:

$$p + \frac{a(T)}{v^2} = RT\left(\frac{1}{v} + \frac{b e^{\frac{c}{T}}}{v^2}\right) \quad ,$$

in welcher $a(T)$ eine unter gewissen Hypothesen angebbare Funktion von T ist. Er prüft diese Formel an den Beobachtungen von YOUNG über Isopentan.

67. BOLTZMANN und MACHE[4] ersetzen die VAN DER WAALSsche Formel durch folgende:

$$\left(pT + \frac{a}{v}\right)\left(v - \frac{1}{3}b\right) = RT\left(v + \frac{2}{3}b\right) \quad .$$

Sie prüfen die Formel an den Beobachtungen von AMAGAT über Kohlensäure bis zu 1000 Atm. Druck und $t = 258$. Die Abweichungen erreichen manchmal 20 %, doch ist im ganzen der Anschluß der Formel an die Beobachtungen recht gut, besser wie bei der einfachen VAN DER WAALSschen Formel.

68. Über die Abhängigkeit des b vom Volumen haben die theoretischen Untersuchungen von BOLTZMANN, VAN DER WAALS, JÄGER u. s. w. ergeben, daß die VAN DER WAALSsche Formel sich erweitert so schreiben läßt:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^3} + \dots\right)$$

oder

$$b = b'\left(1 - \gamma_1 \frac{b'}{v} + \gamma_2 \frac{b'^2}{v^2} + \dots\right) \quad .$$

VAN LAAR[5] findet nach Andeutungen von VAN DER WAALS $\gamma_1 = 17/32$, $\gamma_2 = 0{,}0958$.

G. JÄGER[6] und ebenso BOLTZMANN[7] finden $\alpha_1 = \frac{5}{8}$, BOLTZMANN findet $\alpha_2 = 1283/8960 + \frac{3}{2}\beta$, wo $\beta = 0{,}0958$ ist.

69. M. THIESEN[8] probiert verschiedene Annahmen, welche man einer Ableitung der Zustandsgleichung zugrunde legen kann, und findet sie alle nicht brauchbar.

70. Für den Kohäsionsdruck leitet TUMLIRZ[9] statt des Ausdrucks a/v^2 den langsamer mit dem Volumen sich ändernden Ausdruck

$$\frac{K}{v^2}\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b^2}{4\sqrt{2}\,v^2}}\right)$$

ab, in welchem b die zweite VAN DER WAALSsche Konstante ist und prüft diesen Ausdruck an den Beobachtungen BATTELLIs über Schwefelkohlenstoff.

---

[1] P. G. TAIT, Proc. Edinb. Soc. **18.** 265. 1891. — [2] S. Nature **45.** 80. 152. 199. 1891. — [3] M. REINGANUM, DRUDEs Ann. **6.** 533. 1901. — [4] L. BOLTZMANN und H. MACHE, WIED. Ann. **68.** 350. 1899. — [5] J. J. VAN LAAR, Zittingsversl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam 1898/99. p. 358. — [6] G. JÄGER, Wien. Ber. **105.** 15. 1896. — [7] L. BOLTZMANN, Zittingsversl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam 1898/99. p. 477; Arch. Néerl. (2) **5.** 76. 1900. Siehe auch PH. KOHNSTAMM, Versl. Ak. Vet. **12.** 940. 968. 1904. Ferner J. D. VAN DER WAALS, ibid. 1900/01. p. 586. 614. 701; Arch. Néerl. (2) **6.** 47. 1901; Beibl. **26.** 564. 1902; BOLTZMANN-Festschrift p. 305. 1904. J. J. VAN LAAR, Versl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam **11.** 713. 1903; Beibl. **28.** 58. 1904. — [8] M. THIESEN, WIED. Ann. **63.** 329. 1897. — [9] O. TUMLIRZ, Wien. Ber. **3.** (2a) 524. 1902.

71. SUTHERLAND[1] kam durch theoretische Untersuchung der Molekularkräfte auf die Form:

$$pv = RT\left(\frac{1+\frac{k}{2}}{v-\frac{k}{2}}\right) - \frac{b}{v} \quad ,$$

Ähnlich findet NATANSON[2] aus molekulartheoretischen Betrachtungen

$$pv = RT\left(1+\frac{b}{v}\right) \quad ,$$

wo b aber eine andere Bedeutung hat, als bei VAN DER WAALS und positiv oder negativ sein kann.

72. Durch Zuhilfenahme der Resultate des JOULE-KELVINschen Versuchs (Band III, p. 628) wurde ebenfalls die VAN DER WAALSsche Formel abgeändert. So zeigte SCHILLER[3], daß, um die JOULE-KELVINschen Versuche in ihrer Vervollständigung durch NATANSON darzustellen, die CLAUSIUSsche Gleichung die Form bekommen müßte:

$$\left(p + \frac{\lambda + \mu p}{T(v+\beta)^2}\right)(v - \gamma T) = RT \quad ,$$

in welcher λ, μ, β, γ, R Konstanten sind.

Die aus dem JOULE-KELVINschen Versuch abgeleitete Zustandsgleichung (s. Band III, p. 628)

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\beta}{T^2}$$

wird von CALLENDAR[4] erweitert in

$$v - b = \frac{RT}{p} - \frac{c}{T^n} \quad ,$$

wo c eine Konstante ist, und n für ein m-atomiges Gas den Wert hat $n = m + \frac{1}{2}$, z. B. für Wasserdampf $n = 3{,}5$. Der Verfasser wendet seine Formel auf Wasserdampf an.

73. In einer Reihe von Arbeiten hat ANTOINE[5] eine ganz andere Form der Zustandsgleichung auf Kohlensäure und Stickstoff angewendet, nämlich

$$pv = D(\beta + t) \quad ,$$

worin aber β und D noch vom Drucke abhängig sind. Für Stickstoff ergab sich

$$\beta = 273{,}6 - \sqrt{p} \quad , \qquad D = 2{,}830 + 0{,}00191\,p^{1,1} \quad .$$

Diese Darstellungen haben natürlich keinerlei Bedeutung.

74. Da keine von allen aufgestellten Formeln genügende Begründung oder genügende umfassende Gültigkeit hat, so hat man auch versucht, unter gewisser Festhaltung der VAN DER WAALSschen Formel, die gute Darstellung der Beobachtungen dadurch zu gewinnen, daß man Reihenentwickelungen anwendete.

So setzte AMAGAT[6] allgemein:

$$p(v-a) = \varphi(v)\left[T - \frac{M(v-\alpha)}{v^m + a v^{m-1}} + \ldots k\right] \quad ,$$

welche Formel natürlich die von VAN DER WAALS als speziellen Fall enthält.

---

[1] W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **35.** 111. 1893. — [2] L. NATANSON, Arch. sc. phys. nat. (3) **28.** 112. 1892. — [3] N. SCHILLER, WIED. Ann. **40.** 149. 1890. — [4] H. L. CALLENDAR, Proc. Roy. Soc. **67.** 266. 1900. — [5] CH. ANTOINE, C. R. **108.** 896. 1889; **110.** 131. 335. 1890. — [6] E. H. AMAGAT, C. R. **94.** 847. 1882.

und bestätigte sie auch an den Messungen von ANDREWS. Später stellte er[1] für Äther die Gleichung auf:

$$p = 27{,}2\left(1 - \frac{(v-3{,}5)^3}{v^2(v-1{,}5)}\right) .$$

Eine Diskussion über die Formel von VAN DER WAALS gegenüber der von TAIT fand zwischen RAYLEIGH, KORTEWEG und TAIT statt.[2]

66. Für schwach komprimierte Gase leitet REINGANUM[3] aus dem Virialsatze eine Zustandsgleichung her:

$$p + \frac{a(T)}{v^2} = RT\left(\frac{1}{v} + \frac{b e^{\frac{c}{T}}}{v^2}\right) ,$$

in welcher $a(T)$ eine unter gewissen Hypothesen angebbare Funktion von T ist. Er prüft diese Formel an den Beobachtungen von YOUNG über Isopentan.

67. BOLTZMANN und MACHE[4] ersetzen die VAN DER WAALSsche Formel durch folgende:

$$\left(pT + \frac{a}{v}\right)\left(v - \frac{1}{3}b\right) = RT\left(v + \frac{2}{3}b\right) .$$

Sie prüfen die Formel an den Beobachtungen von AMAGAT über Kohlensäure bis zu 1000 Atm. Druck und $t = 258$. Die Abweichungen erreichen manchmal 20 %, doch ist im ganzen der Anschluß der Formel an die Beobachtungen recht gut, besser wie bei der einfachen VAN DER WAALSschen Formel.

68. Über die Abhängigkeit des b vom Volumen haben die theoretischen Untersuchungen von BOLTZMANN, VAN DER WAALS, JÄGER u. s. w. ergeben, daß die VAN DER WAALSsche Formel sich erweitert so schreiben läßt:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1\frac{b^2}{v^2} + \alpha_2\frac{b^3}{v^3} + \cdots\right)$$

oder

$$b = b'\left(1 - \gamma_1\frac{b'}{v} + \gamma_2\frac{b'^2}{v^2} + \cdots\right) .$$

VAN LAAR[5] findet nach Andeutungen von VAN DER WAALS $\gamma_1 = 17/32$, $\gamma_2 = 0{,}0958$.

G. JÄGER[6] und ebenso BOLTZMANN[7] finden $\alpha_1 = \frac{5}{8}$, BOLTZMANN findet $\alpha_2 = 1283/8960 + \frac{3}{8}\beta$, wo $\beta = 0{,}0958$ ist.

69. M. THIESEN[8] probiert verschiedene Annahmen, welche man einer Ableitung der Zustandsgleichung zugrunde legen kann, und findet sie alle nicht brauchbar.

70. Für den Kohäsionsdruck leitet TUMLIRZ[9] statt des Ausdrucks a/v^2 den langsamer mit dem Volumen sich ändernden Ausdruck

$$\frac{K}{v^2}\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b^2}{4\sqrt{2}\,v^2}}\right)$$

ab, in welchem b die zweite VAN DER WAALSsche Konsta[nte] ... diesen Ausdruck an den Beobachtungen BATTELLIS über Schw...

[1] P. G. TAIT, Proc. Edinb. Soc. 18. 265. 1891. — [2] S. Nat... — [3] M. REINGANUM, DRUDES Ann. 6. 533. 1901. — [4] L. ... WIED. Ann. 68. 350. 1899. — [5] J. J. VAN LAAR, Zittingsv... dam 1898/99. P. 358. — [6] G. JÄGER, Wien. Ber. 105. 15... Zittingsversl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam 1898/99. P. 477; ... auch PH. KOHNSTAMM, Versl. Ak. Vet. 12. 940. 968. 1... ebd. 1900/01 P. 580. 614. 701; Arch. Neerl. (2) 6. 47. ... MANN-Festschrift P. 305. 1904. J. J. VAN LAAR, Versl. ... 1903; Ebd. 28. 58. 1904. — [8] M. THIESEN, WIED. A... Wien. Ber. 3. (2a) 524. 1902.

71. SUTHERLAND[1] kam durch theoretische Untersuchung der Molekularkräfte auf die Form:

$$pv = RT\left(\frac{1+\frac{k}{2}}{v-\frac{k}{2}}\right) - \frac{b}{v} \quad ,$$

Ähnlich findet NATANSON[2] aus molekulartheoretischen Betrachtungen

$$pv = RT\left(1+\frac{b}{v}\right) \quad ,$$

... aber eine andere Bedeutung hat, als bei VAN DER WAALS und positiv oder ...n.

...ch Zuhilfenahme der Resultate des JOULE-KELVINschen Ver... ...p. 628) wurde ebenfalls die VAN DER WAALSsche Formel ... ...CHILLER[3], daß, um die JOULE-KELVINschen Versuche in ... Ver-...g durch NATANSON darzustellen, die CLAUSIUSsche Gl... die ...nehmen müßte:

$$\left(p + \frac{\lambda + \mu p}{T(v+\beta)^2}\right)(v - \gamma T) = RT \quad ,$$

in welcher λ, μ, β, γ, R Konstanten sind.

Die aus dem JOULE-KELVINschen Versuch abgeleitete ... (s. Band III, p. 628)

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\beta}{T^2}$$

wird von CALLENDAR[4] erweitert in

$$v - b = \frac{RT}{p} - \frac{c}{T} \ldots$$

wo c eine Konstante ist, und n für ein m-atomiges Gas ... z. B. für Wasserdampf $n = 3{,}5$. Der Verfasser wendet ... dampf an.

73. In einer Reihe von Arbeiten hat AMAGAT ... der Zustandsgleichung auf Kohlensäure und Stickst...

$$pv = D \ldots$$

worin aber β und D noch vom Drucke abhän...

$$\beta = 273{,}6 - \sqrt{p} \quad , \quad D \ldots$$

Diese Darstellungen ...

74. Da keine ... genügend umfasse... Festh... ...ht...

... ls ... r- ... det ... c“). ...

Durch eine noch viel kompliziertere Formel mit zehn Konstanten stellte er[1] seine Beobachtungen an Kohlensäure dar.

Andere Formen, ohne Interesse, gaben SCHMIDT[2] und THIESEN[3], während MAREK[4] eine Methode — ohne Wert — vorschlägt, um die Zustandsgleichung experimentell zu bestimmen.

75. Ebenso stellte KAMERLINGH ONNES[5] die Zustandsgleichung durch Reihen dar, indem er setzte:

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \quad ,$$

wobei die $A, B \ldots F$ Temperaturfunktionen sind. Sie werden Virialkoeffizienten genannt und in Reihen nach der Temperatur entwickelt.

So wurden die Messungen von AMAGAT an H_2, O_2, N_2, CO_2 und dann[6] die von AMAGAT und RAMSAY und YOUNG an Äther berechnet.[7]

Über die aus der VAN DER WAALSschen Gleichung folgende Theorie der korrespondierenden Zustände s. dieses Handbuch Bd. III, p. 655 f. u. 936 f.

---

[1] E. H. AMAGAT, Journ. de Phys. (3) **8.** 353. 357. 1898. — [2] G. B. SCHMIDT, Abh. d. böhm. Ges. d. Wiss. **1.** Folge 6. Prag 1867; WIED. Ann. **11.** 171. 1880. — [3] M. THIESEN, WIED. Ann. **24.** 467. 1885. — [4] W. J. MAREK, CARLS Rep. **18.** 544. 1882. — [5] H. KAMERLINGH ONNES, Com. Phys. Lab. Leyden **71.** 25ff. 1901/02. — [6] H. KAMERLINGH ONNES, Com. Phys. Lab. Leyden **74.** 16ff. 1901/02. — [7] Eine kompliziertere Formel für die Isothermen der Kohlensäure nach AMAGAT stellt J. E. VERSCHAFFELT auf Arch. Néerl. (2) **6.** 651. 1901; (2) **9.** 125. 1904.

Aeromechanik.

Von F. AUERBACH.

Einleitung. Die Aeromechanik im allgemeinsten Sinne des Wortes umfaßt alle Erscheinungen, die die Gase darbieten. Da nun bei diesen die Dichte nicht, wie bei Flüssigkeiten, nahezu unabhängig von Druck und Temperatur, sondern nach dem BOYLEschen Gesetz (s. oben) dem Drucke annähernd proportional und auch mit der Temperatur (s. w. u.) stark veränderlich ist, so folgt, daß die Erscheinungen an Gasen komplizierter und mannigfaltiger sein werden, als die Erscheinungen, die tropfbare Flüssigkeiten darbieten. Das ist auch tatsächlich der Fall; wenn trotzdem der vorliegende Artikel von vergleichsweise geringem Umfang ist, so hat dies einen doppelten Grund. Der eine ist dieser, daß zahlreiche Betrachtungen und Ergebnisse, die in den hydrostatischen und hydrodynamischen Artikeln aufgeführt worden sind, auch für Gase gelten, nämlich einerseits alle diejenigen, bei welchen die Gleichung der Inkompressibilität [Gleichung (8), p. 939] nicht mit zugrunde gelegt ist, und andererseits solche Erscheinungen, bei denen dies zwar der Fall ist, die Kompressibilität aber, auch wenn es sich um Gase handelt, sich nicht geltend macht; es kann daher im allgemeinen auf jene Angaben zurückverwiesen, und es brauchen hier zu ihnen nur einzelne Ergänzungen gemacht zu werden. Zweitens aber müssen gerade von denjenigen Erscheinungen, die den Gasen eigentümlich sind, die meisten besonderen Artikel bezw. sogar besonderen Gebieten überwiesen werden. Dahin gehört zunächst alles, wobei sich die Reibung geltend macht, und das ist hier viel häufiger der Fall, als bei Flüssigkeiten, weil die Wirkung der Gase infolge ihrer geringeren Masse überhaupt geringfügiger und im Verhältnis zu dieser Masse ihre Reibung weit größer ist als bei Flüssigkeiten (bei Luft z. B. 10—20 mal so groß wie bei Wasser). Analoge Erscheinungen sind die der Absorption und der Diffusion von Gasen (s. Artikel „Reibung, Absorption, Diffusion"). Ferner gibt es eine große Klasse von Erscheinungen an Gasen — alle diejenigen nämlich, welche in raschen Schwingungen bestehen, oder solche enthalten — die man als Schall wahrnimmt, und von denen daher der experimentelle und spezielle Teil, ebenso wie bei den schnellen Schwingungen elastischer fester Körper, zweckmäßigerweise in der Akustik im Zusammenhang behandelt werden. Drittens sollen hier nur diejenigen Erscheinungen Platz finden, für deren Verständnis die Stetigkeitstheorie der Materie als Grundlage zunächst ausreicht; die entgegengesetzte Hypothese, die Molekulartheorie, hat gerade für die Gase zu einer Disziplin geführt, die ausgebildet genug ist, um ein Ganzes für sich zu bilden (s. Artikel „Kinetische Gastheorie"). Viertens endlich machen sich bei sehr vielen Erscheinungen an Gasen die Einflüsse der Temperatur in so erheblichem Maße geltend, daß es selbst in erster Annäherung nicht möglich ist, sie ohne Rücksicht auf diese zu verfolgen, und

daß es somit notwendig wird, ihre Betrachtung bis zur Untersuchung der Wärmeerscheinungen zu verschieben; namentlich gilt dies von fast allen Erscheinungen, die eine bestimmte Varietät der Gase, die sogenannten Dämpfe, darbieten, d. h. Gase, die nicht weit vom Zustand der Verflüssigung entfernt sind. Hier sollen Temperatureinflüsse nur da, wo sie als notwendige Korrektionsglieder auftreten, Berücksichtigung finden, und es wird zu diesem Behufe ein wichtiges Gesetz der Wärmelehre, das Gesetz von GAY-LUSSAC, vorgreifend benutzt werden; ein Gesetz, das dem BOYLEschen zur Seite steht, und für Gase aussagt, daß, bei konstantem Volumen, der Druck, bezw. bei konstantem Druck das Volumen für irgend eine Temperatur ϑ durch Druck bezw. Volumen bei 0^0 sich annähernd mittels der Formeln $p = p_0(1 + \alpha\vartheta)$ und $v = v_0(1 + \alpha\vartheta)$ ausdrückt, wo die Größe α sowohl für ein und dasselbe Gas als auch für verschiedene Gase als endlich auch in beiden obigen Gleichungen mit derselben Annäherung einen und denselben Wert hat, mit welcher das BOYLEsche Gesetz (s. oben) erfüllt ist.

Die Aeromechanik zerfällt, wie die Hydromechanik, naturgemäß in die Aerostatik oder Lehre vom Gleichgewicht der Gase und die Aerodynamik oder Lehre von der Bewegung der Gase. In jener werden zweckmäßig auch die zahlreichen Apparate behandelt, die zur Messung und Untersuchung des Verhaltens der Gase dienen, und unter denen Barometer und Luftpumpe das größte Interesse in Anspruch nehmen. An den Schluß des Artikels ist, weil beiden Abschnitten zugleich angehörig, die bedeutsamste, hier aber nur kurz zu skizzierende technische Anwendung verwiesen, nämlich die Luftschiffahrt.

1. Aerostatik.

Gleichgewicht eines Gases. Für das Gleichgewicht eines Gases gelten, wenn XYZ die Komponenten der wirkenden Kräfte, p der Druck und ϱ die Dichte ist, dieselben Gleichungen (4), p. 894, wie für Flüssigkeiten:

$$(1) \qquad X = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x} \quad , \qquad Y = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial y} \quad , \qquad Z = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} \quad .$$

Hiernach sind auch bei Gasen XYZ stets die Differentialquotienten einer und derselben Größe

$$(2) \qquad V = \int \frac{dp}{\varrho}$$

nach den Koordinaten, und es ergibt sich der Satz: Gase können nur unter der Wirkung von Kräften, die ein Potential haben, im Gleichgewicht sein. Dagegen wird hier die Beziehung zwischen p und ϱ eine andere wie bei Flüssigkeiten, nämlich die durch das BOYLEsche Gesetz gelieferte:

$$(3) \qquad p = c^2 \varrho \quad , \qquad \text{also} \qquad dp = c^2 d\varrho \quad ,$$

wo c eine Konstante ist; und folglich wird das Potential V, im Gegensatz zur Gleichung (5), p. 894

$$(4) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\text{entweder:} \quad V = c^2 \int \frac{dp}{p} = c^2 \log p + \text{const} \\ &\text{oder:} \quad V = c^2 \int \frac{d\varrho}{\varrho} = c^2 \log \varrho + \text{const} \quad . \end{aligned} \right.$$

Die Flächen $V =$ const, die sogen. Niveauflächen, haben also hier außer ihrer Bedeutung als Flächen gleichen Druckes auch noch die zweite Bedeutung als Flächen gleicher Dichte.

Gleichgewicht eines schweren Gases. Handelt es sich um eine der Schwere unterworfene Gassäule von geringen Querdimensionen, so ist z die einzige Variable und, wenn R der Erdradius ist:

$$Z = -\frac{gR^2}{(R+z)^2} = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{c^2}{\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial z} \quad .$$

Haben Druck und Dichte an der Erdoberfläche, d. h. für $z = 0$, die Werte p_0 und ϱ_0, so wird $c^2 = p_0/\varrho_0$, und die Lösung läßt sich in einer der beiden Formen

(5) $$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{\varrho_0 g R}{p_0}\cdot\frac{z}{R+z}} \quad , \qquad p = p_0 e^{-\frac{\varrho_0 g R}{p_0}\cdot\frac{z}{R+z}}$$

hinschreiben. Kann man selbst für die höchsten Punkte der Säule z gegen R vernachlässigen oder will man nur den unteren Teil untersuchen, so erhält man einfacher

(6) $$\left\{ \begin{aligned} &\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{\varrho_0 g z}{p_0}} \quad , \qquad p = p_0 e^{-\frac{\varrho_0 g z}{p_0}} \quad , \\ &\log p = \log p_0 - \frac{\varrho_0 g}{p_0} z = \log p_0 - \frac{z}{18401} \quad , \end{aligned} \right.$$

und umgekehrt

(6a) $$z = \frac{p_0}{\varrho_0 g} \log\text{nat} \frac{p_0}{p} = 18401 \log \frac{p_0}{p} \quad ,$$

letzteres für atmosphärische Luft.[1]

Wenn also die Höhe arithmetisch zunimmt, nehmen Dichte und Druck geometrisch ab; oder: Die Abnahme der Logarithmen des Druckes und der Dichte ist der Zunahme der Höhe über dem Erdboden proportional. Wie man ferner sieht, ist die Abnahme des Druckes und der Dichte mit der Höhe desto stärker, je größer die Schwerkraft und je größer das Verhältnis ϱ_0/p_0, also je kleiner die Konstante c [Gleichung (3)] für das betreffende Gas ist. Über die experimentelle Messung des Luftdrucks in verschiedenen Höhen s. w. u. Hier sei nur der einfache Versuch angeführt, bei dem ein an der Erdoberfläche verschlossenes Gefäß mit Luft, in der Höhe plötzlich geöffnet, einen Teil seines Inhalts unter Zischen nach außen abgibt.

An den obigen Formeln sind Korrektionen anzubringen wegen der Abnahme der Schwere bei kontinentaler Erhebung, wegen des Druckes des Wasserdampfs u. s. w. — Korrektionen, wegen deren auf die Formeln auf p. 104 verwiesen werden kann.[2]

Ist die Gassäule von so großem Querschnitt, daß die Krümmung der Erdoberfläche in Betracht kommt, so muß man z durch den Radiusvektor r ersetzen und erhält

(7) $$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{\varrho_0 g R}{p_0}\left(1-\frac{R}{r}\right)} \quad , \qquad p = p_0 e^{-\frac{\varrho_0 g R}{p_0}\left(1-\frac{R}{r}\right)} \quad .$$

Diese Formeln haben ebenso wie die entsprechenden Formeln (5) die Eigenschaft, daß für wachsende z bezw. r Druck und Dichte sich einer bestimmten endlichen Grenze nähern, nämlich

$$p_\infty = p_0 e^{-\frac{\varrho_0 g R}{p_0}} \quad , \qquad \varrho_\infty = \varrho_0 e^{-\frac{\varrho_0 g R}{p_0}} \quad .$$

Setzt man abgerundet $\varrho_0 = 0{,}0013$, $p_0 = 9{,}8 \times 13{,}6 \times 0{,}76$, $g = 9{,}8$, $R = 6366200$ (in Metern), so findet man etwa

$$p_\infty = p_0 \cdot 10^{-346} \quad , \qquad \varrho_\infty = \varrho_0 \cdot 10^{-346} \quad .$$

[1] Über den Zahlenfaktor s. m. w. u. — [2] Vgl. auch J. M. PERNTER, Rep. d. Phys. **24**. 161. 1888.

Wären die Voraussetzungen der Rechnung alle zutreffend, so könnte man hierin ein ungefähres Maß für Druck und Dichte des den Weltraum erfüllenden Äthers erblicken. Um ferner eine Vorstellung von der Verteilung der Luft auf die einzelnen Höhenschichten zu gewinnen, braucht man nur zu erwägen, daß nach Gleichung (6a) bis zur Höhe von 18401 m schon $^9/_{10}$, bis zu der von 36802 m schon $^{99}/_{100}$ u. s. w. der ganzen Luftmasse enthalten sind.

Vollständiger läßt sich das Problem nur behandeln, wenn die Temperatur mit in Betracht gezogen wird. Die einfachsten Annahmen sind alsdann die, daß Reibung, Wärmeleitung und Wärmestrahlung keine Rolle spielen und daß das Gas im konvektiven Gleichgewicht ist; unter diesen Annahmen ist das Problem von W. THOMSON, PETRINI u. A. behandelt worden. Ist T die absolute Temperatur, also $pv/T = R$ (Gaskonstante), das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\varkappa$ und wird

$$\frac{1}{\varkappa - 1} = n \ , \qquad v = \tau T^{-n} \ , \qquad r = \frac{1}{x} \ , \qquad T = \left(\frac{R \varkappa n \tau}{4 \pi g}\right)^{\frac{1}{n-1}} \cdot y$$

gesetzt, so hat man die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{y^n}{x^4} = 0 \quad , \tag{8}$$

und als allgemeine Lösung, wenn $f(x)$ eine spezielle ist, $C \cdot f(C^{-1/2(n-1)} x, C')$. THOMSON macht nun die Annahme: $y = 0$ für endliche x und $y =$ endlich für $x = \infty$. PETRINI zeigt aber, daß diese Annahmen nicht miteinander vereinbar sind und daß überhaupt die obige Gleichung nur für $\varkappa = 1,2$ integrierbar ist; da für Luft und ähnliche Gase dieser Wert aber 1,4 ist, muß man die Betrachtung modifizieren. — Will man auch Reibung, Wärmeleitung und Wärmestrahlung berücksichtigen, so gelangt man zu einem komplizierten, in die Thermodynamik gehörigen Problem.[1]

Die Anordnung der Luftschichten mit von unten nach oben abnehmender Dichte, wie sie bei überall gleicher Temperatur stattfindet, stellt einen stabilen Gleichgewichtszustand der Atmosphäre dar. Bei verschiedener Temperatur können aber auch labile Gleichgewichtszustände auftreten, namentlich durch Erwärmung der unteren oder Abkühlung der oberen Luftschichten; es bedarf alsdann nur einer geringfügigen auslösenden Kraft, um das Gleichgewicht zu stören. Deshalb ist dieser Zustand für die Meteorologie, namentlich für die Gewitterbildung, von großer Bedeutung.[2]

Auf die allgemeinen thermodynamischen Theorien des Gasgleichgewichts, wie sie besonders DUHEM entwickelt hat, kann hier nicht eingegangen werden.[3]

Gasgemische; Zusammensetzung der Atmosphäre. Auf die die Atmosphäre bildende Luft sind die vorstehenden Betrachtungen ohne weiteres nur anwendbar, wenn eine von den beiden folgenden Annahmen gemacht wird: Entweder die, daß die Luft, obgleich ein Gemenge von Gasen (namentlich Sauerstoff und Stickstoff, in geringen Mengen aber auch Wasserdampf, Kohlensäure und Wasserstoff), sich wie ein einheitliches Gas verhalte; oder die entgegengesetzte, daß sich jeder der Bestandteile des Gemisches so verhalte, als ob die übrigen nicht vorhanden wären. Nach den Anschauungen und Untersuchungen von DALTON[4], MAXWELL[5], STEFAN[6] u. A. ist das letztere nahezu erlaubt, und folglich hat man für ein Gemisch zweier Gase:

---

[1] H. PETRINI, Öfvers Kgl. Vet. Acad. Förh. 1892. p. 559. Daselbst auch die übrige Literatur. — [2] Vgl. z. B. W. v. BEZOLD, Meteorolog. Ztschr. **12.** 121. 1895. — E. LEYST, ibid. **12.** 313. — [3] Vgl. insbesondere P. DUHEM, Ann. Ecole norm. 1893. p. 183; C. R. **132.** 117. 244. 1901; Journ. de math. (5) **9.** 233. 1903. — [4] J. DALTON, Mem. Manch. Soc. **5.** I. Teil. 1798; (2) **1.** 1805 u. s. w. — [5] J. CL. MAXWELL, Rep. Brit. Ass. 1873. p. 29. — [6] J. STEFAN, Wien. Ber. **63.** (2) 1871.

$$(9)\qquad \begin{cases} \varrho = \varrho_0' e^{-\frac{\varrho_0' g R}{p_0'} \frac{z}{R+z}} + \varrho_0'' e^{-\frac{\varrho_0'' g R}{p_0''} \frac{z}{R+z}}, \\ p = p_0' e^{-\frac{\varrho_0' g R}{p_0'} \frac{z}{R+z}} + p_0'' e^{-\frac{\varrho_0'' g R}{p_0''} \frac{z}{R+z}}. \end{cases}$$

Da p_0' und p_0'', ϱ_0' und ϱ_0'' verschiedene Größen sind, so folgt, daß das Mengungsverhältnis der Gase nach der Höhe hin sich ändert, und zwar in dem Sinne, daß der schwerere Bestandteil immer spärlicher, der leichtere immer vorwiegender wird. Für die Atmosphäre ergeben sich z. B., wenn man von den übrigen Bestandteilen absieht, nach HANNs Berechnung[1] folgende Volumprozente an Sauerstoff und Stickstoff:

Höhe in Metern	0	1000	10000	20000	40000	60000
Sauerstoff	21,00	20,71	18,35	15,92	11,54	8,89
Stickstoff	78,96	79,25	81,63	84,07	88,46	91,11
Gesamtdruck	760,0	670,7	218,0	62,8	5,2	0,4
	760,0	670,6	217,4	62,2	5,1	0,4

Der Gesamtdruck ist einmal aus den Teildrucken berechnet, das andere Mal unter der Annahme, daß die Luft sich wie ein einheitliches Gas verhalte; die Unterschiede sind, wie man sieht, verschwindend. Dagegen sind die Unterschiede in der Zusammensetzung der Luft sehr beträchtlich, und es muß sich daher die Atmosphäre in großen Höhen einer reinen Stickstoffatmosphäre nähern, ferner muß der freie Wasserstoff, dessen Existenz in der Luft kaum noch bezweifelt werden kann, nach obenhin immer stärker vertreten sein, und es liegt der Schluß nahe, daß er es sei, der den Weltraum erfüllt. Die bisher ausgeführten Untersuchungen von Luftproben, die von Ballonfahrten mitgebracht waren, haben freilich eine deutliche Abnahme des Sauerstoffs nicht erkennen lassen, was teils der verhältnismäßigen Geringfügigkeit der erreichten Höhen, teils dem durch die Bewegungen der Atmosphäre bewirkten Ausgleich zuzuschreiben sein mag.

Gleichgewicht eines rotierenden Gases; Gestalt und Grenze der Atmosphäre. Unter den Fällen von Bewegungen, welche Körper ausführen können, befindet sich einer, nämlich der der stationären Rotation um eine Achse, den man durch Einführung der Zentrifugalkraft (p. 338) als Gleichgewichtsproblem behandeln kann, wie dies bei Flüssigkeiten denn auch mit Erfolg geschehen ist (p. 913 ff.). Führt man für die die Erde umgebende Atmosphäre die entsprechende Rechnung aus, so könnte man sich zunächst die Aufgabe stellen, die Grenze dieser Atmosphäre als diejenige Oberfläche zu bestimmen, in der Schwerkraft und Zentrifugalkraft sich das Gleichgewicht halten; man erhielte alsdann eine Umdrehungsfläche, deren Meridiankurve, wenn r der Radiusvektor und φ die geographische Breite ist, die Gleichung

$$(10)\qquad r^3 = \frac{\text{const}}{\cos^2 \varphi}$$

hätte. Diese Formel zeigt aber schon in den einfachsten Anwendungen, z. B. durch die Erwägung, daß dann die Höhe der Atmosphäre von dem Äquator nach den Polen hin bis zu unendlicher Größe zunehmen würde, die Unrichtigkeit der Grundlagen. In der Tat ist die Dichte als variable Größe gänzlich unberücksichtigt geblieben. Diesen Fehler vermeidet man, wenn man das um das Zentrifugalglied vergrößerte Potential in die Gleichung (4) einsetzt:

$$(11)\qquad V = \frac{g R^2}{r} + \frac{\omega^2}{2}(y^2 + z^2) = \frac{p_0}{\varrho_0} \log p + \text{const}$$

[1] J. HANN, Österr. Ztschr. f. Meteor. **10.** 25.

(ω Winkelgeschwindigkeit) und mittels der Formel $y^2 + z^2 = r^2 \cos^2 \varphi$ die geographische Breite einführt; setzt man dann zur Bestimmung der Konstanten fest, daß die Werte p_0, ϱ_0 und $g = g_0$ für die Pole gelten, so erhält man:

(12) $$p = p_0 e^{-\frac{\varrho_0}{p_0}\left[g_0 R\left(1 - \frac{R}{r}\right) - \frac{1}{2}\omega^2 r^2 \cos^2 \varphi\right]} .$$

Die Meridiankurve der Flächen gleichen Druckes und gleicher Dichte wird also

(13) $$g_0 \frac{R^2}{r} - \frac{1}{2}\omega^2 r^2 \cos^2 \varphi = c \quad ;$$

für größere Werte des Parameters c erhält man ins Unendliche verlaufende, also hier unbrauchbare, für kleinere c ellipsenähnliche Kurven; und die Grenzkurve, für die der Parameter, der Äquatorialradius r_a und der Polarradius r_p die Werte

(14) $$c = 3\sqrt[3]{\omega^2 g^2 R^4} \quad , \qquad r_a = \sqrt{\frac{2c}{3\omega^2}} \quad , \qquad r_p = \frac{2}{3} r_a$$

haben, gibt alsdann die äußerste mögliche Grenze der Atmosphäre.[1] Die Abplattung hätte also den gewaltigen Wert von $^1/_3$, und die Höhe der Atmosphäre würde am Äquator 57000, am Pole 38000 km betragen. Für den Druck am Erdboden selbst erhielte man ($r = R$)

(15) $$p = p_0 e^{\frac{\varrho_0 \omega^2 R^2 \cos^2 \varphi}{2 p_0}} ,$$

so daß der Druck am Äquator fast das Vierfache vom Druck am Pole sein würde. Alle diese Ergebnisse zeigen die Unhaltbarkeit auch dieser Theorie aufs Deutlichste, ganz besonders das letzte Resultat, da die Beobachtungen nicht entfernt derartige Verhältnisse festgestellt haben. Es folgt also, daß die Annahme, die Lufthülle nehme vollständig an der Erdrotation teil, nicht zulässig ist; in der Tat würde, sobald vom Äquator nach den Polen hin unmittelbar über dem Erdboden eine der obigen auch nur annähernd ähnliche Druckabnahme stattfände, ein entsprechender, die Drucke wieder ausgleichender Äquatorialstrom entstehen und somit das Problem zu einem entschieden dynamischen werden. Damit ist zugleich bei dem Mangel der betreffenden Daten jede Berechnung der wahren Grenze der Atmosphäre, soweit eine solche überhaupt vorhanden, unmöglich. Jedoch kann man dieser Berechnung eine praktische Fassung geben, indem man fragt, bis zu welcher Höhe sich die Atmosphäre bei den verschiedenen Erscheinungen geltend mache, und jede derartige Erscheinung wird ein Mittel für die Berechnung an die Hand geben; insbesondere sei hier auf die verschiedenen optischen, thermodynamischen und astronomischen Methoden hingewiesen, die naturgemäß zu sehr verschiedenen Werten, im Mittel aber etwa zu einer Höhe von 300 (150—450) km führen.[2]

Atmosphärische Flut und Ebbe. Ohne die Untersuchung für Gase selbständig auszuführen, kann man das der statischen Theorie entsprechende Resultat aus der entsprechenden Untersuchung für Flüssigkeiten (p. 1111) ableiten; dort ergab sich ein Niveauunterschied des Wassers zu den Zeiten von Flut und Ebbe, hier ergeben sich analoge Differenzen für den Luftdruck zur Zeit der Kulminationen und Quadraturen von Mond bezw. Sonne. Da nämlich zur Zeit der Flut das Wasser 0,55 bezw. 0,24 m höher steht als bei Ebbe, so ist der Luftdruck in gleicher Höhenschicht zur Flutzeit um den Druck einer Luftschicht von 0,55 bezw. 0,24 m größer als bei Ebbe; in Quecksilberhöhe (s. u.) gibt dies nur 0,052 bezw. 0,023 m, also weniger, als durch Messung genau nachgewiesen werden kann. Indessen erhält man auch hier, wie bei den Gezeiten des Wassers,

[1] W. VOIGT, Elementare Mechanik. Leipzig 1889. p. 325. — [2] Siehe z. B. GÜNTHER, Geophysik. 2. Aufl. 2. 7.

nicht unerheblich größere Werte, wenn man einmal von der statischen zur dynamischen Theorie übergeht und zweitens die Wirkung der Kontinente, der Bodenreibung, der Stauung der Luft in den Gebirgen u. s. w. berücksichtigt. Ein Zusammenhang zwischen Gezeiten und Witterungserscheinungen erscheint daher, wenn auch nur in sehr geringem Maße, im Prinzip nicht ausgeschlossen. Die Beobachtungen haben in der Tat gewisse minimale Schwankungen des Luftdrucks in gewissen Perioden, die auf den Mond hinweisen, ergeben, namentlich tägliche, monatliche und halbjährliche Schwankungen; indessen muß die Deutung dieser Tatsachen sehr vorsichtig vorgenommen werden. Von einem Mondeinflusse, der sich dem einfachen Zuschauer bemerklich machte, kann keine Rede sein.

Gewicht der Gase. In allen Fällen, wo die Expansivkraft der Gase nach einer bestimmten Richtung zur Wirksamkeit gelangt, darf die Wirkung der Schwere auf sie, also ihr Gewicht, demgegenüber vernachlässigt werden. Bei der Dampfmaschine z. B. ist es absolut gleichgültig, ob der Dampf den Kolben nach oben, nach der Seite oder nach unten treiben soll. Dagegen macht sich, wenn die Spannungsverhältnisse durch Anordnung und Festigkeit der Wandungen gleichmäßig nach allen Seiten verteilt werden, das Gewicht der Gase sehr wohl geltend und kann leicht gemessen werden. Man braucht zu diesem Zwecke nur einen Ballon von Metall oder Glas einmal mit Gas gefüllt, das andere Mal leer zu wägen; die Differenz beider Größen ist das Gewicht der benutzten Gasmenge, natürlich bezogen auf den gleichzeitig beobachteten Druck und Temperatur; soll der Druck z. B. der normale, d. h. der der Atmosphäre sein, so braucht man nur die zur Füllung dienende Ballonöffnung, je nachdem das Gas schwerer oder leichter als Luft ist, nach oben oder nach unten bringen und kann sie dann für die kurze Zeit der Wägung offen lassen. Bei Anwendung eines hinreichend großen Ballons und Benutzung einer hinreichend empfindlichen Wage — freilich Anforderungen, die sich gegenseitig erschweren — erhält man verhältnismäßig genaue Werte. In ähnlicher Weise kann man natürlich auch zeigen, daß sich die verschiedenen Gase durch ihre Gewichte unterscheiden. Sehr einfach und anschaulich ist in dieser Hinsicht der folgende, von FARADAY angegebene Vorlesungsversuch. Hängt man an eine Wage zwei Bechergläser, das eine aufrecht, das andere verkehrt, und gießt man in jenes ein schweres Gas, z. B. Kohlensäure, von oben, oder in dieses ein leichtes, z. B. Wasserstoff, von unten ein (was man nach der optischen Schlierenmethode auch dem Auge sichtbar machen kann), so schlägt die Wage beidemal nach jener Seite um.

Auf die zu speziell chemischen Zwecken dienenden Apparate kann hier nicht eingegangen werden; es sei aber beispielshalber das Gasbaroskop von BODLÄNDER[1] erwähnt.

Auftrieb. Die Differenzen der eben gemachten Wägungen liefern zwar die wahren Werte der Gewichte der betreffenden Gase, die einzelnen Wägungen selbst geben aber nicht die wahren Gewichte des Ballons mit und ohne Gas, sondern, infolge des Auftriebs (p. 906), den die Luft ausübt, die scheinbaren Gewichte in Luft. Durch einfache Experimente kann man den Auftrieb in der Luft demonstrieren und nachweisen, daß er dem Gewicht der verdrängten Luft gleich ist. Man hängt z. B. an das eine Ende eines Wagebalkens einen großen, spezifisch leichten Körper, z. B. eine große Hohlkugel, an das andere Ende einen kleinen, aber spezifisch schweren Körper, z. B. ein Schälchen mit Schrot, und reguliert letzteres durch wiederholtes Probieren derart, daß die Wage im luftleeren Raume im Gleichgewicht ist. In der freien Luft wird sie alsdann nicht im Gleichgewicht sein, und sie wird es erst wiedererlangen, wenn man an die Hohlkugel ein bestimmtes Gewicht anhängt. Oder man hängt zwei Glasballons übereinander an die eine Seite der Wage, taucht den unteren in Kohlen-

[1] G. BODLÄNDER, Ztschr. f. anorg. Chem. 1894. Nr. 14.

säure, so daß die Ballons steigen, und füllt dann den oberen, bisher leeren, mit Kohlensäure, dann stellt sich das Gleichgewicht wieder her.[1] — Man vergleiche auch den neuerdings von KROPP[2] beschriebenen Apparat. — Handelt es sich nur um den qualitativen Nachweis, so ist es natürlich bequemer, die Wage in der freien Luft zu äquilibrieren und zu zeigen, daß unter der Glocke der Luftpumpe die Hohlkugel herabsinkt. Bei Wägungen in Luft operiert man also stets mit dem scheinbaren, nicht mit dem wahren Gewichte, d. h. mit der Größe $G(1-l/\varrho)$, wo G das wahre Gewicht, l die Dichte der Luft und ϱ einerseits die Dichte des gewogenen Körpers, andererseits die Dichte der Gewichtsstücke ist; man muß also entweder hiernach auf den leeren Raum reduzieren (s. Artikel „Wage", p. 133) oder direkt Vakuumwagen (p. 135) benutzen. Ebenso ist das Drehungsmoment der Schwere auf ein Pendel, wie es in Luft beobachtet wird, $D=-Gs\sin\varphi$ $[1-(ls')/(\varrho s)]$, wenn φ den Ablenkungswinkel, s und s' die Abstände des Massenschwerpunktes bezw. des Volumenschwerpunktes von der Drehungsachse bedeuten; im übrigen sehe man Artikel „Pendel", p. 405.

Dichte der Gase. In dieser Hinsicht kann einfach auf den Artikel „Dichte", p. 155 ff. verwiesen werden, insbesondere sei auf die für Luft gültige Tabelle 11, p. 174 aufmerksam gemacht. Die Dichte der Gase wird im allgemeinen auf die Dichte der Luft als Einheit bezogen; soll sie auf die Dichte des Wassers als Einheit bezogen werden, so muß das Verhältnis von Luft zu Wasser bekannt sein; wie die gedachte Tabelle bezw. die ihr voranstehende Formel zeigt, ist dieses Verhältnis von zahlreichen Momenten abhängig; als gewöhnlich benutzter Normalwert kann der REGNAULTsche gelten, wonach 1 ccm trockene Luft bei 0° und normalem Druck, unter 45° Breite und am Meeresspiegel 0,00129277 g und somit 773,533mal so viel wiegt, wie Wasser von 4° C.

Schwimmen. Auch in Gasen kann es sich ereignen, daß der Auftrieb, den ein in demselben befindlicher Körper erfährt, gleich oder größer wird als sein Gewicht; er wird dann in dem Gase schweben bezw. aufsteigen. In der Luft gestalten sich aber diese Verhältnisse insofern verwickelter, als der aufsteigende Körper fortwährend in Luftschichten gelangt, die weniger dicht als die vorhergehenden sind, und daß folglich der Auftrieb immer schwächer wird, bis er eventuell nur noch dem Körpergewicht gleich ist und somit Gleichgewicht eintritt. Das spielt z. B. eine große Rolle bei den Luftballons (s. w. u.); es läßt sich sogar in den Dimensionen eines Zimmers schon ganz gut demonstrieren, da in einem solchen die Temperatur nach obenhin wächst, die Dichte also abnimmt. Schwimmt ein Körper an der Oberfläche einer Flüssigkeit, in die er nur zum Teil eintaucht, so wirkt streng genommen der Druck der über der Flüssigkeit befindlichen Luft als drittes Moment neben seinem Gewicht und dem Auftrieb, und der Satz auf p. 908 ist durch den genaueren zu ersetzen: Ein schwimmender Körper sinkt so tief ein, daß der Auftrieb, den die Flüssigkeit ihm erteilt, also das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit, um den Druck der Luft größer ist, als das Eigengewicht des Körpers. Denkt man sich nun umgekehrt die Luft unten, das Wasser oben und wieder den Körper teils in jene, teils in dieses hineinragend, so erzeugt jetzt das Wasser den Druck nach unten, die Luft den Auftrieb, während das Eigengewicht unverändert nach unten wirkt. Bei sehr leichten Körpern kann dann ebenfalls ein Gleichgewichtszustand eintreten, den man durch Kunstgriffe experimentell demonstrieren kann.

Kommunizierende Röhren. In der Hydrostatik konnte bei Betrachtung der kommunizierenden Röhren (p. 898) von dem Luftdruck abgesehen werden, weil er auf beiden Schenkeln in gleicher Weise lastet. Die Versuche, die dort mit Flüssigkeiten angestellt wurden, können nun aber größtenteils auch bei Gasen,

[1] Vgl. z. B. P. MÉTRAL, Journ. de phys. (3) **8.** 215. 1899. — [2] H. KROPP, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **19.** 361. 1906.

wenn auch nicht mit derselben experimentellen Leichtigkeit, wiederholt werden. So läßt sich z. B. nachweisen, daß Kohlensäure in beiden Schenkeln gleich hoch steht, wobei es freilich auf große Genauigkeit nicht ankommen darf. Interessanter ist der Nachweis, daß, wenn auf beiden Seiten verschiedene Gassäulen sich befinden, ihr Druck ein verschiedener ist und folglich eine den untersten Teil der Röhren und ihr Verbindungsstück erfüllende gefärbte Flüssigkeit beiderseits verschieden hoch steht. Damit diese Niveaudifferenz merklich und meßbar werde, muß man nur einerseits eine recht leichte Flüssigkeit, z. B. Ligroin, und andererseits Gase von sehr verschiedener Dichte, z. B. Luft und Wasserstoff, anwenden. Den einen Schenkel der U-Röhre wählt man kurz, den anderen 2 bis 3 m lang, versieht ihn dicht über dem Niveau des Ligroins mit einem Seitenrohr zur Zufuhr des Wasserstoffes und biegt sein oberes Ende nach unten um, damit das Gas nicht entweiche; das Ligroin steht dann in diesem Schenkel einige Millimeter höher als in dem anderen; auch bei Anwendung von Leuchtgas statt des Wasserstoffes ist die Niveaudifferenz noch deutlich sichtbar. Unter den Begriff der kommunizierenden Röhren fallen auch Röhren oder unten offene (oben offene oder geschlossene) Gefäße, die in weitere Gefäße tauchen, und ein Spezialfall ist der, wo dieses letztere durch die freie Atmosphäre repräsentiert wird. Hierauf beruhen zahlreiche Erscheinungen, von denen nur eine als Beispiel angeführt sei. Gelänge es, ein etwa mit Wasser gefülltes, zylindrisches Gefäß mit der Öffnung nach unten ohne vorherige Drehung so aufzustellen, daß die Wassergrenze genau horizontal wäre, und auch vor den leisesten Erschütterungen geschützt bliebe, so müßte das Wasser vom Luftdruck getragen werden, würde also nicht ausfließen. Man kann diesen Zustand in der Tat herstellen, wenn man das Gefäß, die Öffnung nach oben, mit einem Maschennetz (etwa aus Tüll) bespannt und dann mit einer ebenen Glasplatte bedeckt, die an die Wasseroberfläche genau anschließt, nun umdreht, das Gefäß recht fest aufstellt und nun die Glasplatte vorsichtig wegzieht.

2. Barometer.

Allgemeines. Die Apparate zur Messung des Druckes der Luft und der Gase beruhen teils auf dem Prinzip der kommunizierenden Röhren, d. h. sie vergleichen den Gasdruck mit dem Drucke einer Flüssigkeitssäule, teils auf der Elastizität fester Körper, d. h. sie messen den Gasdruck durch die elastische Deformation einer Fläche, die einen Teil der Wandung des Gasvolumens bildet; jene sind einer weit größeren Genauigkeit fähig und daher für wissenschaftliche Zwecke meist allein brauchbar; letztere finden in der Technik und in solchen Fällen Anwendung, in denen sich die Benutzung hydrostatischer Druckmesser aus äußeren Gründen verbietet. Der allgemeinere Begriff ist der des Manometers, ein Spezialbegriff, auf die Messung des Druckes der Atmosphäre bezüglich, ist das Barometer. Dieser Name ist deshalb nicht glücklich gewählt, weil er eine falsche Auffassung zuläßt oder gar nahelegt, die Auffassung nämlich, als ob das Barometer das Gewicht der auf ihm lastenden atmosphärischen Luftsäule messe. In Wahrheit mißt es die Spannkraft derjenigen Luft, die es unmittelbar umgibt; und wenn diese Spannkraft auch, in Anbetracht der großen Höhe der Atmosphäre, in erster Linie von dem Luftgewicht, das sie zu tragen hat, bedingt wird, so wirken doch auch zahlreiche andere Einflüsse, namentlich Bewegungsvorgänge mit, und sie können unter Umständen recht erheblich werden.

Leerer Raum. Die Erfindungsgeschichte des Barometers hat ein doppeltes Interesse, nämlich ein theoretisches, auf die allgemeine Naturanschauung bezügliches, und ein praktisches, insofern es sich um einen der wichtigsten Meßapparate der Physik und Meteorologie dabei handelte. Bei der Herstellung des Barometers wurde nämlich zum erstenmal ein luftleerer Raum erzeugt und damit eine der

der Entwickelung der Physik schädlichsten metaphysischen Vorstellungen, der sog. *Horror vacui* beseitigt. Wie tief eingewurzelt diese Vorstellung war, ergibt sich am deutlichsten aus dem Verhalten GALILEIS, also eines Mannes, der mit zahllosen Vorurteilen seiner Zeit aufgeräumt hat. Dieser war Zeuge der Entstehung eines Vakuums in einem besonders tiefen Brunnen; aber er schloß daraus nur, daß der *Horror vacui* nicht unbegrenzt, sondern von bestimmtem Zahlenwert sei[1]; und der *Horror vacui* fiel erst, als sich zeigte, daß er, wenn er existierte, je nach dem Orte der Beobachtung, der Witterung u. s. w. einen verschiedenen Wert haben müßte, was doch selbst seinen zähesten Anhängern nicht mehr einleuchtete.

Luftdruck und Barometer. Der unbestrittene Entdecker des Luftdrucks und Erfinder des Barometers ist TORRICELLI; er hatte einerseits den glücklichen Gedanken, den vermeintlichen *Horror vacui*, statt durch eine Wassersäule, wie GALILEI, durch eine andere Flüssigkeit, nämlich Quecksilber, zu messen, und er erkannte andererseits, daß die Luft, da sie ein Gewicht habe (dies wußte schon GALILEI), auch Druck ausüben müsse; und indem er jenen Versuch mit dieser Erkenntnis in Zusammenhang brachte, setzte er an die Stelle des *Horror vacui* den Luftdruck. Der TORRICELLIsche Versuch, der übrigens zuerst nach seinen Angaben von seinem Schüler VIVIANI ausgeführt wurde[2], wird am besten in der Weise wiederholt, daß man nacheinander eine meterlange und eine halb so lange, einerseits zugeschmolzene Glasröhre mit Quecksilber füllt, alle Luft sorgfältig entfernt, am offenen Ende mit dem Finger schließt, mit diesem Ende nach unten in ein Gefäß mit Quecksilber taucht und vertikal aufstellt. Nimmt man nun den Finger weg, so bietet die kurze Röhre keine weitere Erscheinung dar, sie bleibt mit Quecksilber gefüllt; dagegen sinkt in der längeren Röhre das Quecksilber herab, bis nur noch eine Säule von etwa 76 cm übrig bleibt; das somit über der Säule entstandene Vakuum heißt die TORRICELLIsche Leere. Daß wirklich die vertikale Säulenhöhe das Maßgebende ist, sieht man am einfachsten daran, daß, wenn man die lange Röhre neigt, das Niveau stets in derselben Höhe bleibt, sich also dem Ende der Röhre immer mehr nähert, bis die Flüssigkeit die Röhre schließlich ganz erfüllt. Alle Änderungen, die der Luftdruck erfährt, geben sich durch Änderungen in der Höhe der Quecksilbersäule zu erkennen, und damit ist das Barometer im Prinzip hergestellt. Zugleich ergibt sich der mittlere absolute Betrag des Luftdrucks auf 1 qcm gleich dem Gewicht von 76 ccm Quecksilber, also (vgl. p. 52)

$$p_0 = 13{,}596 \times 76 = 1033{,}2983\ g^* = 1013667 \text{ Dynen} \quad ,$$

und allgemein beim Barometerstande b

$$p = 13{,}596\, b \quad .$$

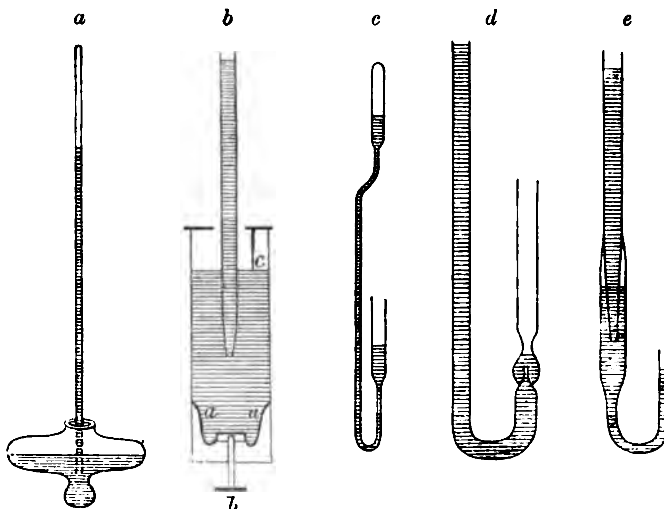
Man ist übereingekommen, den Druck von 76 cm Quecksilber als „eine Atmosphäre" zu bezeichnen und drückt häufig starke Drucke durch ihn als Einheit, also in Atmosphären, aus. Wenn hiernach die Luft, in der wir leben, auf unsere Körperoberfläche einen Druck von 10 000 kg ausübt, so empfinden wir ihn doch nicht, weil er auch das Innere des Körpers durchdringt und seine Wirkungen dabei teils durch Verteilung auf eine kolossale Oberfläche sich abschwächen, teils durch Erzeugung von Gegenwirkungen sich ausgleichen. Überhaupt verbreitet sich der Druck der Atmosphäre, fast ohne eine Änderung zu erleiden, in alle nicht völlig luftdicht abgeschlossenen Räume, z. B. in die Zimmer, und es ist daher nahezu gleichgültig, wo man ein Barometer aufstellt.[3]

[1] G. GALILEI, Discorsi e Dimostrazioni matematiche. Leyden 1638. Deutsche Ausgabe von A. v. OETTINGEN, in OSTWALDS „Klassikern der exakten Wissensch." Nr. 11. Lpz. 1890. — [2] E. TORRICELLI hat seine Entdeckung und Versuche nur in Briefen an Freunde mitgeteilt, die später in die Ausgabe seiner Werke aufgenommen worden sind. — [3] Eine Zusammenstellung didaktischer Aufgaben, die sich an das Barometer knüpfen lassen, findet man z. B. bei H. REBENSTORFF, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **14**. 339. 1901.

Gefäßbarometer. Diese Form hat sich unmittelbar aus dem TORRICELLIschen Apparat durch Einführung von für die Messung günstigen Verhältnissen entwickelt. Zunächst ist zu beachten, daß die Höhe der Quecksilbersäule vom Spiegel im Gefäß auszurechnen ist; soll dies ein konstanter Nullpunkt sein, so muß man das Gefäß so weit wählen, daß das in die Röhre mehr eintretende oder in das Gefäß zurücktretende Quecksilber den Spiegel nicht merklich, nicht mehr als etwa um 0,05 mm verändere. Da sich nun die Schwankungen des Barometerstandes δb und des Gefäßspiegels δS umgekehrt wie die Querschnitte, also umgekehrt wie die Durchmesserquadrate d^2 und D^2 verhalten, so bedarf es eines Gefäßes vom Durchmesser

$$D = d\sqrt{\frac{\delta b}{0{,}05}} \quad ,$$

also, da δb nicht selten auf 40 mm ansteigt und d nicht unter 5 mm betragen soll, $D = 141$ mm. So große Gefäße sind schon für Standbarometer, die stets an demselben Orte aufgestellt werden, mißlich, und man wird zum mindesten ein Gefäß wählen, das von der Mitte aus, wo der Spiegel sich befindet und wo es die obige Breite hat, nach oben und unten sich stark verjüngt (Figur 424 *a*).



Figur 424.

Zu Reisebarometern sind aber auch solche Gefäße des großen Gewichts und der leichten Zerbrechlichkeit halber unbrauchbar, und man muß dann auf andere Weise für Konstanterhaltung des Spiegels sorgen. Hier ist namentlich das in der originalen Form wie in vielen Nachbildungen außerordentlich verbreitete FORTINsche Barometer zu erwähnen, dessen Gefäß unten durch einen Beutel aus Leder oder Kauschuk *a* abgeschlossen ist, so daß man mit Hilfe der Schraube *b* den Spiegel stets zur genauen Berührung mit der Elfenbeinspitze *c* bringen kann (Figur 424 *b*). Man könnte auch die Änderungen im Gefäß messen, wird aber dabei, in Anbetracht der Dimensionen, die das Gefäß immerhin haben muß, keine große Genauigkeit erzielen. Dagegen ist für gewöhnliche Barometer ein anderer Kunstgriff, die sogen. reduzierte Skale, ganz wohl geeignet. Steigt z. B. das Quecksilber im Gefäß um $^1/_{10}$ seiner Senkung im Rohre, so ist die wahre Änderung des Luftdrucks im Verhältnis $^9/_{10}$ kleiner als die am oberen Niveau abgelesene; und man braucht nur eine in demselben Verhältnis fehlerhafte Skale anzuwenden, um ohne jede Rechnung das wahre Resultat zu finden.

Heberbarometer.[1] Für Zwecke genauer Messungen finden fast stets Heberbarometer Anwendung, deren Name sich lediglich auf die äußere, ungleichschenklig U-förmige Gestalt der Röhre bezieht. Die Schwankungen des Quecksilberstandes sind hier in dem langen, geschlossenen und in dem kurzen, offenen Schenkel genau bezw. nahezu die gleichen (je nachdem die Röhre genau kalibrisch ist oder nicht), und man wird die Berücksichtigung beider nicht umgehen können. Ist die Skale an dem Barometer fest angebracht, so muß man den unteren und den oberen Stand ablesen und ersteren von letzterem abziehen; zu diesem Zweck muß also die Skale unterhalb des tiefsten Standes des unteren Spiegels beginnen und bis über den höchsten Stand des oberen Spiegels hinausreichen; um ferner die Ableitung leichter und sicherer zu machen, biegt man das lange Rohr derartig um (Figur 424 *c*, p. 1291), daß beide Niveaus in dieselbe Vertikale kommen und an derselben Skale abgelesen werden können. Bequemer ist es, wenn entweder das Rohr oder, was der größeren Sicherheit halber und auch sonst vorzuziehen ist, die Skale, etwa mittels Schraube und Zahnstange, verschiebbar ist; man stellt alsdann den Nullpunkt der Skale auf das untere Niveau ein und hat einfach das obere Niveau an der Skale abzulesen, deren Einteilung hier erst bei etwa 700 mm anzufangen braucht, wenn nur der Abstand 0 bis 700 genau richtig ist. Natürlich erfolgt die Einstellung sowohl wie die Ablesung bei irgendwie feineren Apparaten mit Hilfe von Lupen oder mit Fadenkreuzen versehenen Mikroskopen und Nonien, so daß man mindestens zehntel, womöglich aber auch noch zwanzigstel Millimeter mit Sicherheit erhält. Handelt es sich um Heberbarometer für die Reise, so sind wieder einige Vorsichtseinrichtungen erforderlich. So muß die Öffnung des kurzen Schenkels durch einen die Wirkung des Luftdrucks nicht beeinträchtigenden Pfropfen, etwa von Baumwolle, geschützt sein; noch besser aber ist es, wenn sie recht klein und überdies nicht oben, sondern an der Seite angebracht ist, so daß man das Barometer gefahrlos neigen und selbst umkehren kann. Andere Vorrichtungen, wie die von GREINER (Figur 424 *d*, p. 1291), erfüllen den Zweck, das Ausfließen von Quecksilber zu verhindern, noch vollkommener und erschweren zugleich den Eintritt von Luft; wieder andere haben den Zweck, das Eindringen von Luft, die doch in den kurzen Schenkel getreten ist, in das Vakuum zu verhindern; bei der Einrichtung Figur 424 *e*, p. 1291 z. B., der sogen. BUNSENschen Spitze, wird die, etwa doch in den kurzen Schenkel eingedrungene Luft, die sich beim Aufsteigen in dem langen Schenkel fast stets an die Wand hält, und auch sonst durch die kleine Öffnung der inneren Röhre nicht gut hindurchkann, in dem zwischen den beiden Röhren gelegenen toten Raume abgefangen. Sodann dient eine Reihe von Einrichtungen, z. B. an passenden Stellen angebrachte Einschnürungen der Röhren, dazu, das Anschlagen des Quecksilbers an die Röhre, wodurch dieselbe sehr leicht zerbrochen wird, zu verhindern; indessen ist es immer am besten, dies durch möglichste Vorsicht beim Transport, Schräghalten u. s. w. zu erreichen. Beim Schiffsbarometer endlich (zuerst von ADIE im Jahre 1853 konstruiert) ist der lange Schenkel nur oben, wo abgelesen wird, weit, im übrigen aber sehr eng, wodurch die fortwährenden Schwankungen des Niveaus (das sogen. Pumpen) vermieden, aber freilich auch bewirkt wird, daß dasselbe nur langsam den Änderungen des Luftdrucks folgt; es muß eben in der Konstruktion die richtige Mitte zwischen beiden Extremen gewahrt sein.

Gefäßheberbarometer. Bei diesem, erst 1874 von WILD[2] und FUESS konstruierten Apparat sind die Vorzüge beider Klassen von Barometern vereinigt und die Nachteile beider vermieden. Die beiden Schenkel des Heberbarometers

[1] Während früher HOOKE, BORELLI, BOYLE u. s. w. als Erfinder dieser Barometerform angesehen zu werden pflegten, ist jetzt, namentlich durch GOVI (Rend. Acc. Nap. **25.** 286. 1886) nachgewiesen worden, daß auch diese schon von TORRICELLI (1644) ersonnen worden ist.
[2] H. WILD, Rep. f. Meteor. **3.** Heft 1. 1874.

sind hier unten offen und reichen in ein Quecksilbergefäß mit beweglichem Lederboden; man hebt vor jeder Ablesung das Quecksilber in beiden Schenkeln ein wenig an und erreicht damit verschiedene Vorteile (s. u.).

Bedingungen für die Genauigkeit. Für alle diese Barometer im allgemeinen ist noch zu bemerken, daß im Interesse der Richtigkeit und Genauigkeit der Angaben eine Reihe von Bedingungen erfüllt sein muß:

1. Die Röhre muß möglichst weit, jedenfalls aber nicht unter 5 und für feinere Instrumente nicht unter 15 mm Durchmesser sein (s. u.).

2. Das Quecksilber muß absolut rein sein, teils der sonst eintretenden Trübungen der Röhre halber, teils wegen der damit verbundenen Änderungen des spezifischen Gewichts; genügt doch zur Erzeugung eines Fehlers von 0,1 mm im Barometerstande schon ein Fehler in der Dichte von 1/7600 ihres Wertes, also eine Dichte von 13,594 oder 13,598 statt der wahren 13,596. Man muß also entweder chemisch reines, aus rotem Oxyd bereitetes Quecksilber anwenden oder gewöhnliches Quecksilber nach den besten Reinigungsmethoden wiederholt behandeln, bis man genügender Reinheit sicher zu sein glaubt. Es sei hier nur kurz auf die Destillationsmethoden (z. B. die von L. WEBER, WRIGHT, WEINHOLD, BOSSCHA, NEBEL, K. R. KOCH u. A.) hingewiesen[1]; weniger zeitraubend ist es, wenn man sich auf die wiederholte Behandlung mit verdünnter Salpetersäure und destilliertem Wasser, wiederholte Filtrierung und Trocknung durch Erwärmung beschränkt.

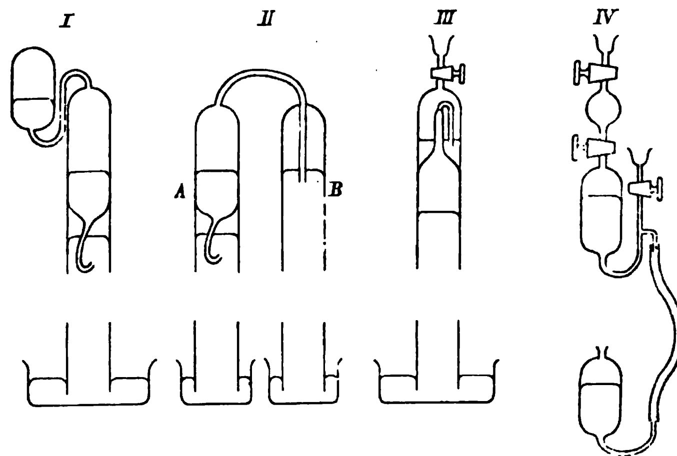
3. Die TORRICELLIsche Leere darf auch keine Spuren von Luft oder Wasserdampf enthalten. Da nun selbst beim vorsichtigsten Einfüllen Luftbläschen in die Röhre eindringen, muß man die Röhre auskochen, was zwar die Gase, besonders bei öfterer Wiederholung, beseitigt, bei dem erforderlichen hohen Wärmegrade aber ziemlich gefährlich ist. Zur Verminderung dieser Gefahr sind mit gutem Erfolg verschiedene Modifikationen dieses Verfahrens vorgeschlagen worden und seither in Anwendung; z. B. gießt man das Quecksilber in mehreren Partien nach und nach ein, indem man jedesmal das betreffende Röhrenstück vorsichtig auskocht; ferner kann man durch Verbindung der Röhre mit einer Luftpumpe und Auspumpen die erforderliche Siedetemperatur beträchtlich erniedrigen u. s. w.[2] Das einzige, was in dem nach dem Sinken der Quecksilbersäule entstehenden Raume vorhanden sein, bezw. sich bilden kann, sind Quecksilberdämpfe, deren Spannkraft aber bei gewöhnlichen Temperaturen unter 0,05 mm bleibt und somit nicht ins Gewicht fällt. Ob bei einem in Gebrauch befindlichen Barometer Luft im Vakuum sei oder nicht, kann man an den beim Neigen sich zeigenden Luftbläschen oder auch daran erkennen, daß das Quecksilber, wenn man es vorsichtig an die Röhre anschlagen läßt, in jenem Falle einen schwachen, weichen, in diesem einen kräftigen und harten Klang gibt; in ersterem Falle kann man die Luft durch festes Verschließen des offenen Endes, Umkehren des Barometers und zweckentsprechendes Klopfen in Form von Bläschen mit einiger Mühe herausbringen. Andere Methoden, um sich über die Luftleere bezw. die Spannung der Luft im TORRICELLIschen Raume ein Urteil zu verschaffen, sind die ARAGOsche Hebungsmethode[3] und die GRUNMACHsche elektrische Methode[4], die auf dem Gange der elektrischen Lichterscheinungen in verschieden stark luftverdünnten Räumen beruht.

Zur Vermeidung des lästigen und gefährlichen Auskochens sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden; es sei z. B. auf den von GUGLIELMO[5] hingewiesen,

---

[1] B. NEBEL, Ztschr. f. Instrumentenk. 1887. p. 175; daselbst auch die übrige Literatur. — K. R. KOCH, WIED. Ann. 55. 392. 1895. — [2] Siehe auch N. v. KLOBUKOW, Meteor. Ztschr. 1884. p. 289. — [3] Siehe z. B. Ztschr. f. Instrumentenk. 1886. p. 380 u. 392, oder SCHREIBER, Handb. d. barom. Höhenmessungen. Weimar 1877. p. 82. — [4] L. GRUNMACH, WIED. Ann. 21. 698. 1884; Ztschr. f. Instrumentenk. 1. 248. 1886. — [5] G. GUGLIELMO, Rend. Acc. dei Linc. (4) 6. 125. 1890; (5) 2. 1. Sem. 474. 1893.

die obere Kammer durch einen fettlosen Hahn mit reinem Quecksilberverschluß in zwei Teile zu teilen; man füllt zunächst alles mit Quecksilber, kehrt um und treibt alle Luft und allen Wasserdampf durch wiederholtes Neigen in die obere Halbkammer; den Hahn schließt man erst, nachdem auch etwas Quecksilber nach oben getreten ist; das so erhaltene Vakuum ist außerordentlich vollkommen. Einige der verschiedenen Formen, die GUGLIELMO später, zum Teil unter gänzlicher Vermeidung von Hähnen, der oberen Kammer gegeben hat, zeigt Figur 425;



Figur 425.

bei *I* zerreißt, bei rascher Aufrichtung, der Faden in dem engen Verbindungsrohre und schließt die letzten Luftreste in der obersten Kammer ab, während bei langsamer Aufrichtung das Hg vollständig in das Hauptrohr überfließt; bei *II* wird *B* mit einem Pfropf verschlossen und das Doppelrohr geneigt, bis *A* und das Verbindungsrohr gefüllt sind; rasches Aufrichten und Klopfen bringt den Faden zum Abreißen; *III* ist an sich leicht verständlich.

Eine didaktische Studie über das unvollkommene Vakuum gibt GRIMSEHL.[1]

4. Das Barometer muß genau vertikal stehen bezw. hängen, da schon sehr kleine Neigungen den vertikalen Abstand der beiden Spiegel um einen Betrag ändern, der gegenüber den überhaupt vorkommenden Schwankungen des Barometerstandes in Betracht kommt. Ist nämlich der Neigungswinkel φ, so ist der wahre Barometerstand b im Vergleich zum abgelesenen b' im Verhältnis von $b = b' \cos\varphi$ kleiner, was bei $\varphi = 1^0$ und einem mittleren Barometerstande schon einen Fehler von mehr als 0,1 mm bedingt; man muß also das Barometer mit einer genauen Lotvorrichtung versehen oder, wenn es ein für allemal fest aufgestellt werden soll, nicht nur oben, sondern auch unten, und zwar in richtiger Lage, mit der Wand u. s. w. verbinden; am besten aber ist es, insbesondere für Barometer, die man immer wieder neu aufzustellen hat, sie ganz frei, etwa in kardanischer Aufhängung, herabhängen zu lassen, was in freier Natur am besten mittels eines oben einen Ring bildenden, dreifüßigen Stativs geschehen kann.

5. Vor jeder Beobachtung ist das Quecksilber des Barometers zur Überwindung etwaiger Trägheits- und anderer Einflüsse (s. auch w. u.) ein wenig aus dem Gleichgewichtszustand zu bringen; es kann dies entweder bei unveränderter Lage des Barometers selbst geschehen mittels Vorrichtungen zur Bewegung der Kuppe, wie sie an manchen Barometern angebracht sind („anheben“, s. oben), eventuell auch durch leichtes Klopfen; oder aber das Barometer wird

[1] E. GRIMSEHL, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. 11. 277. 1898.

für gewöhnlich schräg gestellt oder gehängt und erst vor der Ablesung vorsichtig in die vertikale Stellung gebracht; bei Standbarometern wird dies dadurch bewerkstelligt, daß das Barometer oben drehbar befestigt ist und unten je nach Wunsch in die eine oder die andere von zwei Wandschrauben eingeschraubt werden kann. Durch diese Behandlung vermeidet man gleichzeitig, daß in dem Teile der Skale, der den häufig vorkommenden Luftdrucken entspricht, also etwa zwischen 740 und 780 mm, infolge des ununterbrochenen Anhaftens von Quecksilber bis zu bestimmten Stellen sich Trübungen des Glases herausstellen und die Ablesung erschweren.

6. Die Ablesung muß recht genau und namentlich ohne parallaktischen Fehler erfolgen; auch hierzu sind verschiedene erleichternde Einrichtungen, z. B. die sogen. Kontaktablesung, die Spiegelungsmethoden von PERNET, THIESEN, MAREK und KOCH[1] u. s. w. angegeben worden. Da ferner das Quecksilber einen Meniskus, d. h. eine gewölbte Kuppe bildet (im offenen Schenkel eine stark, im geschlossenen eine schwach gewölbte), so muß man genau darauf achten, den Meniskus abzulesen, d. h. den Nonius bezw. den Kontakt auf ihn einzustellen.

7. Die Skale muß durch Vergleichung mit einem Normalmaßstab als genau richtig erkannt sein, eventuell ist eine Korrektionstafel anzulegen.[2] Die Einteilung der Skale und des Nonius ist leider noch immer keine einheitliche, und es sei daher hier eine kurze Tabelle zur Vergleichung der drei üblichen Maße: Millimeter, engl. Zoll, Pariser Linien eingeschaltet:

E. Z.	mm	E. Z.	mm	E. Z.	mm	E. Z.	mm
27,6	701,03	28,6	726,42	29,6	751,83	30,6	777,28
27,8	706,11	28,8	731,50	29,8	756,91	30,8	782,31
28,0	711,18	29,0	736,58	30,0	762,00	31,0	787,40
28,2	716,26	29,2	741,67	30,2	767,07	31,2	792,48
28,4	721,34	29,4	746,75	30,4	772,15	31,4	797,56

E. Z.	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
mm	0,25	0,50	0,76	1,01	1,27	1,52	1,77	2,03	2,28

Pariser	mm	Pariser	mm	Pariser	mm
26″ 0‴	703,84	27″ 0‴	730,90	28″ 0‴	757,96
2	708,35	2	735,40	2	762,47
4	712,86	4	739,91	4	766,98
6	717,37	6	744,42	6	771,49
8	721,88	8	748,94	8	776,01
10	726,39	10	753,45	10	780,52

Par. Lin.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
mm	0,23	0,45	0,68	0,90	1,13	1,35	1,58	1,80	2,03

Endlich läßt die folgende Tabelle erkennen, wie groß in Kilogramm auf 1 qm der Druck der Luft bei verschiedenen Barometerständen ist.

[1] J. PERNET, Trav. et Mém. Bur. intern. Poids et Mes. **5.** 1886. — M. THIESEN, Ztschr. f. Instrumentenk. 1886. p. 89. — W. F. MAREK, Rep. d. Phys. **16.** 585. 1880. — BOGUSKI u. NATANSON, WIED. Ann. **36.** 761. 1889. — H. KAYSER, Ztschr. f. Instrumentenk. 1882. p. 289. — K. R. KOCH, WIED. Ann. **55.** 395. 1895. — [2] SCHREIBER, a. a. O. p. 72.

mm	kg	mm	kg	mm	kg	mm	kg
500	6798	580	7886	660	8974	740	10062
520	7070	600	8158	680	9245	760	10333
540	7342	620	8429	700	9517	780	10605
560	7614	640	8702	720	9789	800	10877

Korrektionen. Auch wenn ein Barometer in jedem der betrachteten Punkte exakt konstruiert ist und exakt benutzt wird, sind die Angaben, die es in verschiedenen Fällen macht, bezw. die Angaben, die verschiedene derartige Barometer machen, im allgemeinen noch nicht unmittelbar miteinander vergleichbar. Es müssen vielmehr folgende Korrektionen bezw. Reduktionen vorgenommen werden:

1. Wegen der thermischen Ausdehnung des Quecksilbers; das Volumen des Quecksilbers bei der Temperatur t läßt sich näherungsweise durch die Formel $v = v_0(1 + \beta t)$ darstellen, wo $\beta = 0{,}000181$ ist; und diese Ausdehnung kommt, da das Quecksilber in eine Röhre eingeschlossen ist, fast ausschließlich der Höhe der Säule zugute. Die thermische Erweiterung der Röhre selbst kommt alsdann explizite nicht mehr merklich in Betracht.

Wegen eines graphischen Verfahrens, um mittels eines Thermometers und einer geteilten Tafel die Temperaturkorrektion direkt ablesen zu können, vergleiche man eine Mitteilung von SHIELDS.[1]

Von den Mitteln, die man anwenden kann, um die Temperaturkorrektion aufzuheben, sei beispielsweise die Anordnung von CANDIA[2] erwähnt: das Hg im offenen Schenkel wird durch vermehrtes oder vermindertes Eintauchen eines Aluminiumzylinders zur Berührung mit einer festen Spitze gebracht; der Zylinder trägt eine Teilung, deren Einheiten der Variation des Barometerstandes um je 1 mm entsprechen; die Korrektion verschwindet für einen gewissen Barometerstand genau, für die anderen desto annähernder, je näher die linearen Ausdehnungskoeffizienten von Aluminium, Glas und Quecksilber die Beziehung $3a = 2b + 3c$ erfüllen.

2. Wegen der thermischen Ausdehnung der Skale. Hier handelt es sich um die Längsdimension als Funktion der Temperatur, man hat also $l = l_0(1 + \gamma t)$, und hierin ist der lineare Ausdehnungskoeffizient:

für Messing	für Glas	für Platin
$\gamma = 0{,}000019$	$\gamma = 0{,}000009$	$\gamma = 0{,}000009$.

Beide Korrektionen zusammengefaßt, ergeben die Reduktion des Barometerstandes auf 0^0 nach der Formel (b' beobachtet, b reduziert auf 0^0):

(16) $$b = b' \frac{1 + \gamma t}{1 + \beta t} ,$$

oder näherungsweise, da β und γ sehr klein sind:

(17) $$b = b'[1 - (\beta - \gamma) t] .$$

Kennt man die Temperatur von Quecksilber und Skale, so kann man hiernach b berechnen. Zu diesem Zwecke befindet sich an dem Barometer ein Thermometer (zuweilen auch deren zwei, je eines für Quecksilber und Skale, wobei dann in der ersten der obigen Formeln möglicherweise t im Zähler und Nenner etwas verschiedene Werte haben kann), und man liest gleichzeitig mit dem Barometerstande die Temperatur ab. Zur Erleichterung der Berechnung dienen dann folgende Tabellen, welche die für t^0 und den Stand b' abzuziehende bezw. für Temperaturen unter 0^0 hinzuzufügende Korrektion enthalten:

[1] J. SHIELDS, Phil. Mag. (5) **41.** 406. 1896. — [2] O. DE CANDIA, Nuov. Cim. (4) **2.** 115. 1895.

a) Für Messingskale.

	$t = 1^0$	2^0	3^0	4^0	5^0	6^0	7^0	8^0	9^0	10^0	11^0	12^0	13^0	14^0	15^0
b' = 700	0,11	0,23	0,34	0,45	0,57	0,68	0,79	0,90	1,02	1,13	1,24	1,36	1,47	1,58	1,70
710	0,11	0,23	0,34	0,46	0,57	0,69	0,80	0,92	1,03	1,15					
720	0,12	0,23	0,35	0,47	0,58	0,70	0,81	0,93	1,05	1,16	1,27	1,39	1,51	1,63	1,74
730	0,12	0,24	0,35	0,47	0,59	0,71	0,83	0,94	1,06	1,18					
740	0,12	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84	0,96	1,08	1,19	1,31	1,43	1,55	1,67	1,79
750	0,12	0,24	0,36	0,48	0,61	0,73	0,85	0,97	1,09	1,21					
760	0,12	0,25	0,37	0,49	0,61	0,74	0,86	0,98	1,10	1,23	1,35	1,48	1,60	1,72	1,84
770	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75	0,87	0,99	1,12	1,24					
780	0,13	0,25	0,38	0,50	0,63	0,76	0,88	1,01	1,13	1,26	1,39	1,51	1,64	1,76	1,89
790	0,13	0,26	0,38	0,51	0,64	0,77	0,89	1,02	1,15	1,28					
800	0,13	0,26	0,39	0,51	0,64	0,77	0,90	1,03	1,16	1,29	1,43	1,55	1,68	1,80	1,93

	$t = 16^0$	17^0	18^0	19^0	20^0	21^0	22^0	23^0	24^0	25^0	26^0	27^0	28^0	29^0	30^0
b' = 700	1,81	1,93	2,04	2,15	2,27	2,38	2,49	2,60	2,72	2,83	2,94	3,06	3,17	3,28	3,40
720	1,86	1,98	2,09	2,21	2,33	2,44	2,56	2,67	2,79	2,90	3,02	3,14	3,25	3,37	3,49
740	1,91	2,03	2,15	2,27	2,39	2,51	2,63	2,75	2,87	2,98	3,10	3,22	3,34	3,46	3,58
760	1,96	2,09	2,21	2,33	2,45	2,58	2,70	2,82	2,94	3,07	3,19	3,31	3,44	3,56	3,68
780	2,02	2,14	2,27	2,39	2,51	2,64	2,77	2,90	3,02	3,15	3,28	3,40	3,53	3,65	3,78
800	2,07	2,19	2,32	2,44	2,57	2,70	2,83	2,97	3,09	3,22	3,36	3,48	3,62	3,74	3,87

b) Für Glasskale.

	$t = 1^0$	2^0	3^0	4^0	5^0	6^0	7^0	8^0	9^0	10^0
b' = 700	0,12	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84	0,96	1,08	1,20
720	0,12	0,25	0,37	0,49	0,62	0,74	0,86	0,99	1,11	1,23
740	0,13	0,25	0,38	0,51	0,63	0,76	0,89	1,01	1,14	1,27
760	0,13	0,26	0,39	0,52	0,65	0,78	0,91	1,04	1,17	1,30
780	0,13	0,27	0,40	0,53	0,67	0,80	0,93	1,07	1,20	1,33
800	0,14	0,27	0,41	0,55	0,68	0,82	0,96	1,10	1,23	1,37

	$t = 12^0$	14^0	16^0	18^0	20^0	22^0	24^0	26^0	28^0	30^0
b' = 700	1,45	1,69	1,94	2,18	2,42	2,66	2,90	3,14	3,38	3,62
720	1,49	1,74	1,99	2,24	2,49	2,73	2,98	3,23	3,47	3,72
740	1,53	1,79	2,05	2,30	2,56	2,81	3,06	3,32	3,57	3,83
760	1,58	1,84	2,10	2,36	2,62	2,89	3,15	3,41	3,67	3,93
780	1,62	1,89	2,16	2,43	2,69	2,96	3,23	3,50	3,77	4,03
800	1,66	1,94	2,21	2,49	2,76	3,04	3,31	3,59	3,86	4,14

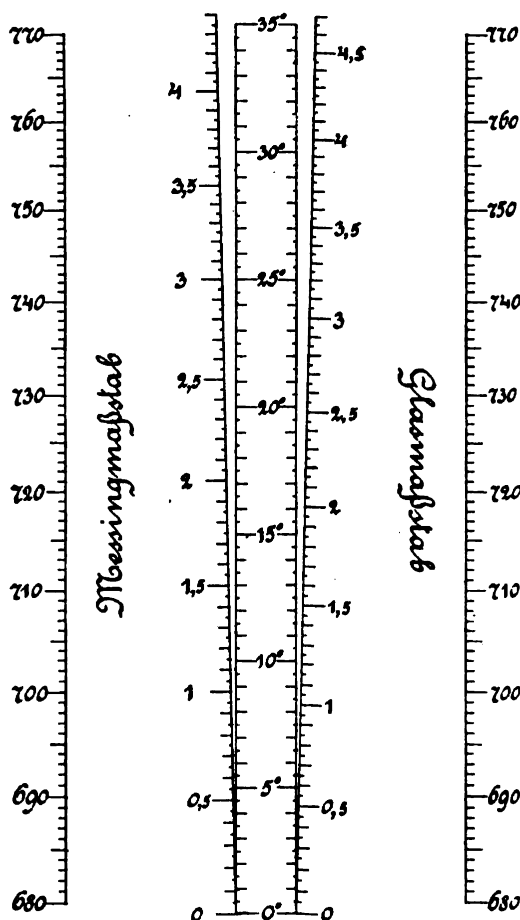
(Die Korrektion ist immer um etwa 6 % größer als bei Messingskale.)

Vollständigere Tabellen findet man u. a. in LANDOLT-BÖRNSTEINS physik.-chem. Tabellen, 3. Aufl., p. 34.

Ein sehr bequemes graphisches Verfahren für die Feststellung der Korrektion hat MEHMKE[1] angegeben; seine Tafel ist hier (Figur 426) in kleinerem Maßstabe wiedergegeben. Die linke Seite bezieht sich auf Messing-, die rechte auf Glasskala, die äußeren Vertikalmaßstäbe geben den Luftdruck, die inneren die Temperatur an; verbindet man die beiden vorliegenden Werte von

[1] R. MEHMKE, WIED. Ann. **41.** 892 und Tafel VIII. 1890.

Druck und Temperatur durch eine gerade Linie, so gibt deren Schnittpunkt mit der betreffenden schrägen Linie die (abzuziehende) Korrektion.



Figur 426.

3. Wegen der kapillaren Depression. Infolge seiner, die Adhäsion an das Glas überwiegenden Kohäsion (s. Artikel „Kapillarität") steht das Quecksilber in den Schenkeln des Barometers zu niedrig, und zwar in desto stärkerem Grade, je enger die Röhren sind. Bei einem Gefäßbarometer ist hiernach die Depression im Gefäß so gut wie null, die im Rohre mehr oder weniger beträchtlich, und folglich die beobachtete Barometerhöhe zu klein. Selbst bei einem Heberbarometer, dessen beide Schenkel gleich weit sind, sind doch die Depressionen nicht gleich, weil die eine Kuppe sich im lufterfüllten, die andere sich im luftleeren Raume befindet, und weil hierdurch die Depression in einer noch sehr unsicher bekannten Weise beeinflußt wird. Für einen Randwinkel von 36^{0} z. B. sind nach BRAVAIS[1] folgende Größen zum beobachteten Stande hinzuzufügen:

Röhrenweite . . .	4	6	8	10	12	14	16	18	20 mm
Korrektion . . .	1,64	0,91	0,54	0,32	0,19	0,12	0,07	0,04	0,03 mm

[1] A. BRAVAIS, Ann. chim. phys. (3) 5.

für andere Randwinkel werden die Zahlen abweichende. Andere, z. B. SCHLEIERMACHER, POHL und SCHABUS[1] u. s. w. haben die Depression als Funktion der Kuppenhöhe k und der Röhrenweite d dargestellt, wobei sich u. a. folgende Zusatzgrößen ergeben:

	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
d = 4	0,60	0,89	1,16	1,41	1,65	1,86	2,05	2,21	2,35	—	—	—	—	—	—
6	0,24	0,36	0,48	0,59	0,70	0,80	0,90	0,99	1,07	1,14	1,21	1,27	1,32	1,37	—
8	0,12	0,18	0,24	0,30	0,35	0,40	0,46	0,50	0,55	0,59	0,64	0,67	0,71	0,74	0,77
10	0,07	0,10	0,13	0,16	0,19	0,20	0,25	0,28	0,31	0,33	0,35	0,38	0,40	0,42	0,44
12	0,04	0,06	0,07	0,09	0,11	0,13	0,14	0,16	0,18	0,19	0,21	0,22	0,23	0,24	0,25
16	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08	0,09

Zu der Unsicherheit dieser Bestimmungen kommt offenbar noch die Mühseligkeit und Unsicherheit der jedesmal auszuführenden Messungen der lichten Röhrenweite und des Randwinkels bezw. der Kuppenhöhe; für erstere haben MACÉ DE LÉPINAY und JORDAN[2] eine einfache optische Methode angegeben; über letztere sehe man im Artikel „Kapillarität".[3] Jedenfalls sieht man ein, daß man am besten tut, dem Barometerrohr eine solche Weite zu geben, daß die Kapillarkorrektion vernachlässigt werden darf; zu diesem Zwecke muß bei ganz feinen Standbarometern die Weite mindestens 20 mm, bei besseren Reisebarometern wenigstens nicht unter 15 mm betragen; außerdem ist es wesentlich, durch „Anheben" der Niveaus (s. oben) bezw. Klopfen für die reine Ausbildung der Kuppen zu sorgen.

4. Wegen der Schwereänderung mit der Höhe. Beim Transport eines Barometers an einen anderen Ort bleibt die Höhe der Quecksilbersäule deshalb nicht ein konstantes Maß des Luftdrucks, weil sich die Schwere, also ihr Gewicht ändert, sobald der neue Ort eine andere Höhe über dem Meeresspiegel hat (s. Artikel „Gravitation", p. 467 u. 479). Der Einfluß der Höhe hat, wie dort gezeigt wurde, zwei verschiedene Grenzwerte, je nachdem man sich in freier Luft, z. B. im Luftballon oder auf der Spitze eines Turmes, oder aber auf einer Hochebene befindet; und demgemäß hat in der entsprechenden Barometerkorrektion

(18) $$b = b'(1 - \varepsilon h)$$

die Größe ε einen zwischen den beiden Grenzwerten 0,000000314 und 0,000000196 gelegenen, nach den jedesmaligen Verhältnissen abzuschätzenden Wert. Für die höchsten, im Luftballon erreichten Höhen (h = 10 000 m) beträgt dieser Abzug immerhin $b'\varepsilon h$ = 2,8 mm, und schon für mäßige Berghöhen beläuft er sich auf viertel bis halbe Millimeter.[4]

5. Wegen der Schwereänderung mit der geographischen Breite. Analog wird die Korrektion wegen der geographischen Breite φ (p. 479):

(19) $$b = b'(1 - 0{,}026 \cos 2\varphi) \quad ,$$

also für b' = 700, 760, 800 (für $\varphi > 45^0$ gilt das positive, für $\varphi < 45^0$ das negative Zeichen):

[1] POHL und SCHABUS, Wien. Ber. 9. 834. 1852. — DELCROS, POGG. Ann. 60. 377. 1843. — [2] MACÉ DE LÉPINAY, Journ. de Phys. (2) 4. 35. 1886. — JORDAN, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. 1888. p. 91. — [3] Siehe auch J. PERNET, Ztschr. f. Instrumentenk. 1886. p 377. — [4] MASCART (C. R. 95. 126. 1883) hat diese Beziehung benutzt, um mit Hilfe eines Barometers mit geschlossenem, mit Gas gefülltem kurzen Schenkel die Veränderung der Intensität der Schwere mit der Höhe zu messen.

$\varphi =$		0°	12°	18°	24°	30°	36°	42°	45°
700	∓	1,82	1,66	1,48	1,22	0,91	0,56	0,18	0,00 mm
760	∓	1,97	1,80	1,59	1,31	0,98	0,61	0,21	0,00 mm
800	∓	2,08	1,89	1,68	1,39	1,04	0,64	0,23	0,00 mm
$\varphi =$		90°	78°	72°	66°	60°	54°	48°	45°

wo die Breite von 45° als Norm zugrunde gelegt ist. Von zwei Beobachtungen, die am Äquator und in der Nähe des Poles gemacht sind, muß also die eine um fast 4 mm korrigiert werden, um mit der anderen vergleichbar zu werden.

6. Reduktion auf den Meeresspiegel. Mit der in 4. besprochenen Reduktion ist selbstverständlich eine andere nicht zu verwechseln, die für meteorologische Vergleiche oft ausgeführt wird und den Zweck hat, anzugeben, wie groß zur Zeit der Beobachtung der Luftdruck an dem Beobachtungsorte wäre, wenn dieser im Meeresspiegel läge (s. auch w. u.). Es muß in dieser Hinsicht zunächst genügen, auf die meteorologischen Zeitschriften sowie auf die sehr reichhaltige Monographie von ARVID-NEOVIUS[1] hinzuweisen.

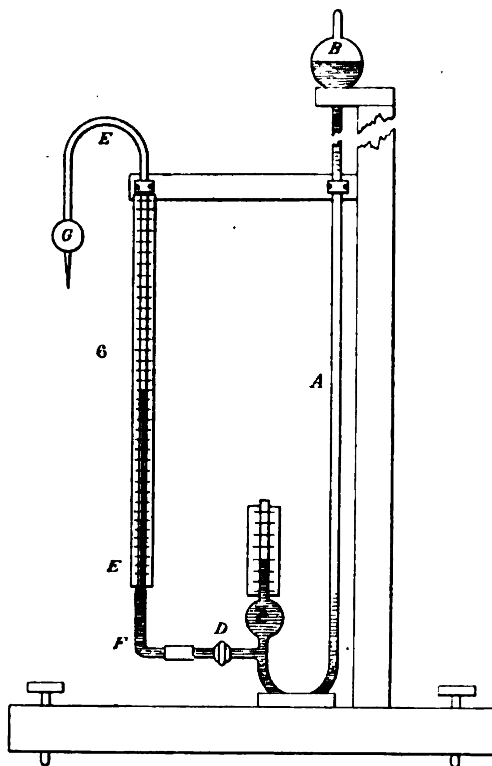
7. Reduktion auf trockene Luft. Ebenfalls für meteorologische Zwecke kommt es häufig darauf an, den Druck der trockenen Luft anzugeben, zu welchem Zwecke man den (anderweitig bestimmten) Druck des Wasserdampfes vom Gesamtdruck abzuziehen hat.

Normalbarometer. Ein in jeder Beziehung den obigen Anforderungen entsprechendes und in bezug auf die genannten Korrektionen untersuchtes Instrument heißt Normalbarometer; und zu genauen Messungen ist es erforderlich, entweder ein solches, oder aber ein Barometer zu benutzen, für das man sich durch Vergleichung mit einem Normalbarometer eine Tabelle der Abweichungen von den Angaben des letzteren verschafft hat. Zu den vorzüglichsten Normalbarometern gehören die nach den Angaben von WILD (s. oben Gefäßheberbarometer), PERNET und THIESEN[2], KÖPPEN, WIEBE[3], KAYSER u. A., von FUESS, GREINER, PRYTZ[4] (ohne Fernrohrablesung), und anderen Mechanikern konstruierten; diese Apparate sind infolge der Weite der Gefäße, der Verbindung mit Kathetometern u. s. w. natürlich sehr umfangreich und schwer und sie haben trotzdem den Übelstand, daß man ihre Angaben nicht jederzeit und bequem kontrollieren kann. In dieser Erwägung hat KOCH[5] ein Normalbarometer ausgearbeitet und im Laufe der Zeit vervollkommnet, das allen Bedingungen genügt. Das Quecksilber wird durch Destillation im Vakuum eingeführt, wodurch etwaige Änderungen seiner Reinheit, wie beim Auskochen, vermieden werden: es sind direkt im Innern (in beiden Schenkeln des Heberrohrs) Thermometer angebracht, so daß die wahre, nicht die hypothetische Temperatur bestimmt wird (dazu kommt natürlich noch ein äußeres Thermometer); das Volumen des Vakuums läßt sich durch Annexe beliebig groß machen, so daß etwa an den Wänden hinaufkriechende Luft keine wahrnehmbare Druckänderung hervorruft; jede Spur von Feuchtigkeit wird durch Phosphorsäureanhydrid in einem angefügten Rohre sofort absorbiert; das Vakuum ist durch eine angefügte HITTORFsche Röhre mit äußeren Elektroden (innere würden Gase abgeben und andere Übelstände mit sich führen) jederzeit zu prüfen und mittels der mit ihm verbundenen SPRENGELschen Pumpe (mit luftfreiem Quecksilber zu betreiben!) jederzeit wieder herzustellen; die Ablesungen erfolgen sowohl an der oberen wie an der unteren Quecksilberoberfläche nach einem modifizierten MAREKschen Verfahren (es wird der Schnittpunkt eines

[1] ARVID-NEOVIUS, Inaug.-Diss. Helsingfors 1891. — [2] FUESS, Ztschr. f. Instrumentenk. 1881. p. 2. — [3] R. WIEBE, Metron. Beitr. d. Kais. Norm. Eich.-Komm. 1885. Nr. 4. — [4] K. PRYTZ, Ztschr. f. Instrumentenk. **16.** 178. 1896. — [5] K. R. KOCH, WIED. Ann. **55.** 391. 1895; **67.** 485. 1899. — Geliefert wird das Instrument von Dr. MOLLENKOPF, Fabrik phys. u. chem. Apparate in Stuttgart.

schrägstehenden Fadens mit seinem Spiegelbilde festgestellt), etwaige oben und unten gemachte Fehler heben sich also auf.

Verschiedene Formen von Gebrauchsbarometern. Im übrigen gibt es eine große Zahl von Barometern in bestimmten Formen und zu bestimmten Zwecken; so außer den schon genannten das Flaschen-, Birn- oder Kapselbarometer, das Kewbarometer, das Heberbarometer von DIAKONOFF[1], das Barometer von KRAJEWITSCH[2] mit doppeltem Vakuum und zwischengeschaltetem Quecksilbergefäß, das Gefäßbarometer von MAQUENNE[3], die Barometer von RUSSEL[4], WORINGER[5], das STOLZEsche Reisebarometer, das umgekehrte Barometer von F. C. G. MÜLLER[6] (bei dem sich oben eine große Kugel befindet und die Ablesung am unteren, offenen Schenkel erfolgt; Auskochen ist hier nicht durchaus erforderlich, und wegen des Umstands, daß sich alle Punkte des offenen Schenkels unterhalb der Kuppe unter konstantem Drucke befinden, läßt es sich, wie die Figur 427 zeigt, bequem mit einem Luftthermometer E verbinden); das Barometer von LEONHARD WEBER[7] (an das obere Ende ist unter U-förmiger Umbiegung ein zweites, engeres Barometer gesetzt, die Gefäße beider sind durch eine Kapillare verbunden; mittels eines Gummiballons kann man etwaige Luft in das enge Barometer abschieben, Niveaudifferenzen gleichen sich durch die Kapillare rasch aus). Befestigt ist das Rohr entweder auf einem Holzbrett (für heiße Gegenden ungeeignet), oder besser, es ist in einen Holzkasten oder eine Metallröhre vollständig eingelassen, und nur die Stellen, an denen einzustellen bezw. abzulesen ist, sind sichtbar. Eine besondere Klasse bilden die Zeigerbarometer. Da nämlich die Änderungen des Standes im Quecksilberbarometer nur klein sind, hat man sich vielfach bemüht, sie durch mechanische Übertragung auf einen Zeiger und ein Zifferblatt, das durch Vergleichung mit einem anderen Barometer graduiert worden ist, deutlicher sichtbar zu machen. Am einfachsten erreicht man dies mittels eines Schwimmers, der auf den Spiegel im offenen Schenkel gesetzt wird, und die Übertragung kann entweder durch einen um die Welle des Zeigers geschlungenen Faden (HOOKEsches Radbarometer) oder mittels Zahnstange und Zahnrad (JECKER) erfolgen; der Zeiger muß aber sehr genau balanciert sein, und auch dann ist selbstredend keine große Genauigkeit zu erzielen, so daß selbst für Demonstrationszwecke die optische Projektion der Queck-



Figur 427.

[1] DIAKONOFF, Journ. de Phys. (2) **3.** 27. 1884. — [2] KRAJEWITSCH, Rep. d. Phys. **23.** 339. 1887. — [3] L. MAQUENNE, Bull. soc. chim. (3) **11.** 447. 1894. — [4] G. W. RUSSEL, Amer. Chem. Journ. **25.** 508. 1901. — [5] B. WORINGER, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 326 1901. — [6] F. C. G. MÜLLER, WIED. Ann. **36.** 763. 1889. — [7] LEONHARD WEBER, Ztschr. f. Instrumentenk. **13.** 63. 1893.

silberkuppe vorzuziehen sein dürfte. Auch eine andere Idee, die zuletzt jedenfalls relativ am vollkommensten von Greiner[1] in seinem „Diagonalbarometer" ausgeführt worden ist, nämlich die Schräg- bezw. fast Horizontalstellung des obersten Teiles der Barometerröhre, wodurch allerdings die Änderungen des Niveaus stark vergrößert werden, scheint sich nicht sonderlich bewährt zu haben. Dasselbe gilt von den Barometern mit zickzackförmigem oder spiralförmigem Röhrenende.

Barometer mit anderen Flüssigkeiten. Schon in Erinnerung an die Vorgeschichte des Torricellischen Versuchs liegt es nahe, nach dem Prinzip des Quecksilberbarometers auch Wasserbarometer zu konstruieren, und in der Tat ist dies vielfach, z. B. im Jahre 1830 von Daniell geschehen. Natürlich muß ein solches Barometer, da es höher als 10 m ist, in fester Verbindung mit einer Baulichkeit aufgestellt werden, z. B. vom Keller durch die Mauer in ein höheres Stockwerk geführt werden. Dafür erhält man aber den Vorteil, daß schon kleinen Luftdruckänderungen bezw. kleinen Änderungen der Quecksilberhöhe große Änderungen der Wasserhöhe entsprechen, z. B.

Quecksilber . .	0,05	0,20	1,00	5,00	20,00	100,00	760,00 mm
Wasser . . .	0,68	2,72	13,60	67,98	271,92	1359,60	10332,96 mm

Man könnte also mit bloßem Auge den stündlichen Gang des Barometerstandes sehr deutlich verfolgen. Leider wird die Genauigkeit sehr beeinträchtigt durch den Umstand, daß über dem Wasser sich Wasserdämpfe bilden, und daß, selbst wenn man die Skale hiernach für eine bestimmte Temperatur korrigiert, sie doch, in Anbetracht der starken Veränderlichkeit der Spannkraft der Wasserdämpfe mit der Temperatur, für alle anderen Temperaturen unrichtig bleiben würde. Diese Spannkraft beträgt nämlich:

	bei $t = 0^0$	4^0	8^0	12^0	16^0	20^0	24^0	28^0
Quecksilber . .	4,60	6,10	8,02	10,46	13,54	17,39	22,18	28,19 mm
Wasser . . .	62,4	82,6	110	142	184	236	301	381 mm

Die durch die gewöhnlichen Schwankungen der Temperatur bewirkte Druckänderung des Wasserdampfes wird daher Schwankungen des Wasserspiegels verursachen, welche die durch die Änderungen des Luftdrucks verursachten Schwankungen desselben großenteils, unter Umständen sogar völlig verdecken würden. Man müßte also, was zeitraubend und unsicher wäre, die Temperatur jedesmal beobachten und danach die Korrektion berechnen. Von diesem Übelstand fast frei ist das von Jordan[2] konstruierte Glyzerinbarometer. Der Siedepunkt des Glyzerins liegt sehr hoch und seine Dampfspannung ist daher bei gewöhnlichen Temperaturen sehr gering, und ihre Änderung mit der Temperatur tritt daher ebenso wie die thermische Ausdehnung des Glyzerins als verhältnismäßig unbedeutende Korrektion auf. Die Dichte des Glyzerins ist 1,26, die mittlere Höhe des Barometerstandes wird also 8,2 m, und die Schwankungen des Niveaus werden fast die 11fachen wie beim Quecksilberbarometer. Auf den Spiegel im offenen Gefäß muß man, um die Absorption von Wasserdampf aus der Luft zu verhindern, etwas Steinöl gießen, das Glyzerin färbt man der besseren Sichtbarkeit halber mit Anilin rot. Im übrigen sehe man über dieses Barometer, das bereits vielfach fungiert, an der zitierten Stelle. — Ein Glyzerinbarometer, das auf einer Kombination der Wirkungsweisen des Barometers und des Luftthermometers beruht (das Glyzerin dient einerseits als Indikator-, andererseits als Sperrflüssigkeit), haben neuerdings Behn und Kiebitz[3] beschrieben.

[1] Greiner, Ztschr. f. Instrumentenk. 1888. p. 253. — [2] Jordan, Ztschr. d. Öst. Ges. f. Meteor. 1881. p. 25. — [3] U. Behn u. F. Kiebitz, Physik. Ztschr. 4. 543. 1903.

Auch Barometer mit kombinierten Flüssigkeiten hat man konstruiert, um die Empfindlichkeit von Barometern mit leichten Flüssigkeiten mit der Handlichkeit von Quecksilberbarometern zu vereinigen. Hierher gehört z. B. ein schon von HUYGENS[1] konstruiertes Barometer. Der lange Schenkel erweitert sich oben zu einem Gefäß, das etwa zur Hälfte noch mit Quecksilber gefüllt, zur Hälfte aber luftleer ist. Ebenso erweitert sich der kurze Schenkel zu einem, in eine enge Röhre auslaufenden Gefäß, die obere Hälfte des Gefäßes und ein Teil der Röhre ist mit einer leichten, gefärbten Flüssigkeit gefüllt, deren Niveau man an einer empirisch produzierten Skale ablesen kann. Ist die Ansatzröhre von n-mal so kleinem Querschnitt wie die beiden Gefäße und die Flüssigkeit s-mal so leicht wie Quecksilber, so steigt, wenn ein gewöhnliches Barometer um b fällt, das HUYGENSsche um

$$B = \frac{s\,n}{2s + n - 1}\,b \quad ; \tag{20}$$

man erhält also leicht 5 bis 10fache Vergrößerungen. Bei dem STEINHAUSERschen[2] Barometer ragt in das Vakuum eines Quecksilberbarometers eine Spitze, und in einer an den kurzen Schenkel angesetzten weiten Röhre reguliert man den Stand eingefüllten Wassers derart, daß das Quecksilber oben die Spitze gerade berührt; aus den Änderungen der Wasserhöhe kann man diejenigen des Luftdruckes berechnen. Auch das Barometer von O. BRAUN[3] gehört in diese Klasse.

JOLY[4] ist es ferner gelungen, durch einen Kunstgriff Quecksilber über Glyzerin aufzuschichten. Er verwendet zu diesem Zweck einen Elfenbein- oder Hartgummizylinder, dessen Durchmesser nur wenig kleiner ist als die innere Weite des Barometerrohres, und mit dem durch eine Stahlnadel zentrisch ein kugeliger Schwimmer aus Holz oder Elfenbein verbunden ist. Wird eine solche Röhre, mit Quecksilber gefüllt, mit dem offenen Ende in ein Gefäß mit Glyzerin getaucht, so ergibt sich ein Barometer, das mit der großen Empfindlichkeit des JORDANschen Glyzerinbarometers den Vorteil einer relativ geringen Höhe und rascher Einstellung verbindet. Auch mit Wasser oder Kreosot gelingt die Anordnung.

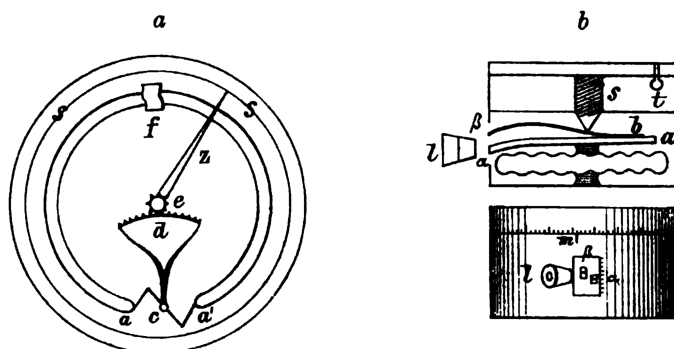
Aneroidbarometer. Man faßt unter diesem Namen alle Barometer zusammen, bei denen der Luftdruck durch Vergleichung mit der Elastizität fester Körper, insbesondere dünner Platten, gemessen wird. Die meisten dieser Instrumente, wie sie zum Gebrauch im täglichen Leben weit verbreitet sind, können auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, und zwar hauptsächlich aus drei Gründen, nämlich erstens, weil die elastischen Deformationen fester Körper sich zeitlich in sehr verwickelter und schwer kontrollierbarer Weise abspielen, d. h. der Gang der elastischen Nachwirkung (s. oben p. 796 ff.) bei ihnen noch sehr wenig bekannt ist; neuerdings liegt hierüber freilich eine sehr eingehende Untersuchung von REINHERTZ[5] vor; zweitens, weil der thermische Einfluß sich nicht exakt angeben läßt, und drittens, weil die mechanische Ausführung des Prinzips infolge von Reibung u. s. w. Fehler bedingt. Derartige Barometer müssen daher möglichst oft mit Quecksilberbarometern verglichen werden, und zwar nicht bloß hinsichtlich des Standes, sondern auch hinsichtlich des Ganges.[6] Die wichtigsten Formen sind folgende: Das VIDIsche Feder-, Dosen- oder Holosteric-

[1] CHR. HUYGENS, Journal des Savants 1672. p. 139. — [2] STEINHAUSER, Rep. d. Phys. **23.** 277. 1887. — [3] O. BRAUN, Ztschr. f. Instrumentenk. 1883. p. 151. — [4] J. JOLY, Proc. Dubl. Soc. **7.** 547. 1892. — [5] REINHERTZ, Ztschr. f. Instrumentenk. 1887. p. 153; daselbst weitere Literatur. — [6] Näheres über die Theorie der Aneroidbarometer s. u. a. bei P. SCHREIBER, a. a. O. p. 111. Methoden und Apparate zur Prüfung von Aneroiden sind vielfach angegeben worden, z. B. von FUESS, Ztschr. f. Instrumentenk. 1885. p. 297 und P. SCHREIBER, ibid. 1886. p. 121. — Eine Prüfung von Aneroiden bei tiefen Temperaturen geben H. F. WIEBE u. P. HEBE, Ztschr. f. Instrumentenk. **21.** 331. 1901; Meteor. Ztschr. **19.** 330. 1902.

barometer (1847) besteht aus einer luftleeren Metalldose, deren vordere, dünne, wellig gebogene Wand vom Luftdruck mehr oder weniger stark nach innen gewölbt wird, und die Größe dieser Einbiegung wird mittels Fühlhebelübertragung an einem Zeiger und einem empirisch graduierten Zifferblatt abgelesen. Bei dem BOURDONschen Metallbarometer (1854) (Figur 428*a*) wirkt der Luftdruck auf die gekrümmte, bei *f* befestigte, fast luftleere Röhre *a a'*, krümmt sie mehr oder weniger zusammen, und die dadurch hervorgerufene Drehung des Hebels *c* überträgt sich mittels des Zahnbogens *d* und des Getriebes *e* auf den Zeiger *z*, so daß dieser bei stärkerem Luftdruck mehr rechts, bei schwächerem mehr links auf der ebenfalls empirisch graduierten Teilung *s* sich einstellt.[1]

Das BLACKWELLsche Aneroid besteht aus einer eigentümlichen Kombination luftleerer Gefäße mit Spiralfedern, und es scheint, daß die Zuverlässigkeit hierdurch wesentlich erhöht wird.

Das LAMBRECHTsche Aneroid hat statt der metallenen Glaskapseln und statt der Gegendruckfedern Zuggewichte; zur Beobachtung geringer Luftdruck-



Figur 428.

schwankungen läßt es sich mit einer Vorrichtung zur Übertragung der Bewegungen auf einen drehbaren Spiegel versehen.

Zu den brauchbarsten und relativ genauesten, übrigens für die Reise äußerst handlichen Apparaten gehört aber jedenfalls das Aneroid von GOLDSCHMID (in Figur 428*b* in innerer und äußerer Ansicht skizziert), bei dem jede Hebelübertragung vermieden und statt dessen die Empfindlichkeit mittels Mikrometerschraube und Lupe erzielt wird. *d* ist die Dose, *a* ein mit dem nachgiebigen Deckel derselben fest verbundenes Stäbchen mit der Spitze α, deren Einstellung auf einer kleinen Skale mit der Lupe *l* abgelesen wird; hierdurch erhält man den Luftdruck in runder Zahl, etwa auf 50 mm. Dreht man die feine Schraube *s* so lange, bis die Spitze β der Feder *b* sich neben α auf denselben Teilstrich einstellt, so erhält man in dem Stande der Marke *m* auf der Kreisteilung *k* die Millimeter und Bruchteile; eine beigegebene Tabelle gestattet nach Ablesung des Thermometers *t* die Temperaturkorrektion zu berücksichtigen. Neben dem GOLDSCHMIDschen Barometer erfreuen sich namentlich diejenigen von NAUDET, REITZ, WEILENMANN und BOHNE (die sich mehr oder weniger nur in den Einzelheiten voneinander unterscheiden) großer Anerkennung und Verbreitung.[2]

[1] Wegen eines instruktiven Modells zum BOURDONschen Aneroid (mono- bezw. barometer) vgl. Lord RAYLEIGH, Nat. **42**. 197. 1890. — Wegen der Theorie s. A. G. GREENHILL, Nat. **41**. 517. 1890. — [2] Vergleichungen der Güte dieser Instrumente s. Ztschr. f. Instrumentenk. 1881. p. 377, eine Korrektionstabelle für das NAUDETsche ibid. 1886. p. 69; eine Untersuchung der Genauigkeit des REITZschen ibid. 1887. p. 98. Bei einer neueren, durch H. F. WIEBE, Ztschr. d. Ges. f. Erdkunde **25**. 1890, durchgeführten Prüfung in der Reichsanstalt erwiesen sich besonders die BOHNEschen Instrumente allen Anforderungen entsprechend.

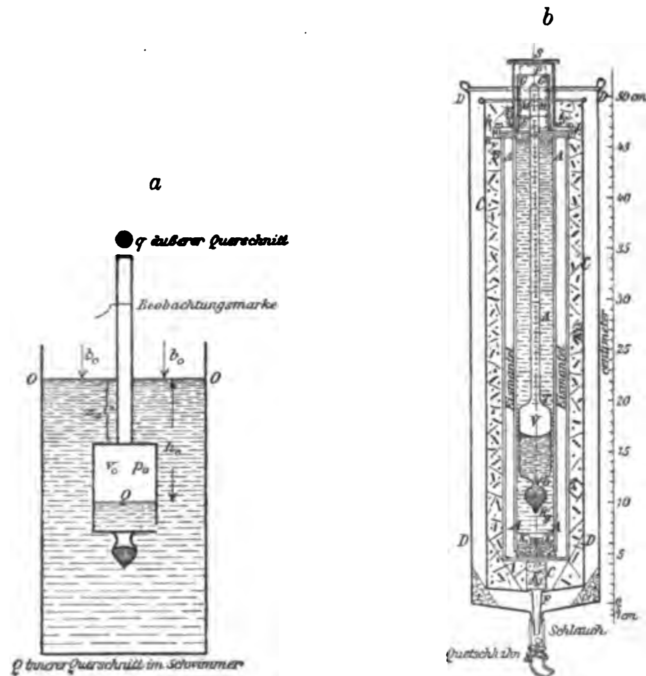
Indirekte Messung des Luftdruckes. Da der Luftdruck auf zahlreiche Erscheinungen von mehr oder minder beträchtlichem Einfluß ist, so kann man durch messende Beobachtung jeder dieser Erscheinungen im Prinzip auch den Luftdruck messen. Von diesem Gedanken ist namentlich hinsichtlich gewisser thermischer Erscheinungen Gebrauch gemacht worden. Hierhin gehört z. B. das in Vergessenheit geratene HOOKEsche Barometer (Vereinigung von Luft- und Flüssigkeitsthermometer), das neuerdings NABER[1] wieder aufgenommen und vervollkommnet hat; das Siedepunktbarometer[2], ein Thermometer, dessen Skale nur etwa von 80—105° reicht, in diesem Intervall aber sehr lang und folglich empfindlich ist, so daß es den Siedepunkt des Wassers sehr genau und folglich (s. „Wärmelehre") den Luftdruck einigermaßen genau ergibt; die Bestimmung ist aber natürlich ziemlich zeitraubend. Bei einem anderen Thermobarometer wird aus dem Unterschied in den Angaben eines Quecksilberthermometers und eines eigentümlichen Luftthermometers auf den herrschenden Luftdruck geschlossen. Als Beispiel eines indirekt mechanischen Verfahrens seien das Differentialbarometer von KOPP[3] und das von MELDE und BLAKESLEY[4] angegebene Umkehr- oder Kapillarbarometer erwähnt. Bei diesem wird in einem einerseits offenen, andererseits geschlossenen Glasrohre von etwa 1,2 mm lichter Weite ein gewisses Quantum Luft durch einen 25 oder 50 cm langen Quecksilberfaden l abgeschlossen; hängt man das Rohr einmal mit dem geschlossenen, sodann mit dem offenen Ende nach oben auf und bestimmt jedesmal das Volumen A und B, so hat man den Barometerstand gleich $l(A+B)/(A-B)$; das Zerreißen des Fadens ist, da es das Instrument träge macht, möglichst zu vermeiden. Je länger der Faden, desto genauer funktioniert das Instrument, wird aber auch entsprechend unhandlich; um es auch bei kürzeren Fäden benutzen zu können, empfiehlt sich das Anblasen einer kleinen Kugel am geschlossenen Ende.

Auf einem hübschen Gedanken beruht das einfache, aber, wie es scheint, recht brauchbare Mundbarometer von GRÜTZNER.[5] Die eindeutige Beziehung eines abgeschlossenen Luftquantums zum Luftdruck, also die Konstanz der Temperatur, wird hier dadurch erzielt, daß man das kleine, teilweise mit Paraffinöl gefüllte Gefäß in den Mund, am besten unter die Zunge nimmt, während das aus ihm herausragende Ende des Glasröhrchens in einem Spiegel beobachtet werden kann; man wartet, bis der Stand sich nicht mehr ändert und liest dann an empirischer Skale ab.

Eine besondere Schwierigkeit stellt sich in Fällen ein, wo es nicht tunlich ist, das Barometer fest aufzustellen, also auf Schiffen und ganz besonders in Luftschiffen; hier wird der Stand des Quecksilberbarometers durch das Steigen und Fallen des Luftballons ganz wesentlich beeinflußt; das Aneroid andererseits hat wieder seine eigenen, bereits angeführten Mängel. Man hat daher nach anderen Methoden Umschau gehalten. Als Beispiel sei das Luftdruck-Aräometer von FISCHER[6] angeführt, das sich schon bei Luftfahrten bewährt hat. Es läßt sich kurz charakterisieren als Cartesianischer Taucher (p. 907), der aber durch Anfügung eines Aräometerrohres stabil gemacht ist; da die Beschreibung zu umständlich wäre, genüge die Wiedergabe der leicht verständlichen schemati-

[1] H. A. NABER, Ann. d. Phys. **4.** 815. 1901. — [2] S. z. B. SCHREIBER, Handb. d. bar. Höh., p. 94. — [3] H. KOPP, POGG. Ann. **40.** 62. 1836. Es beruht auf der Vergleichung des Volumens und Druckes einer abgeschlossenen Luftmenge in gewöhnlichem und komprimiertem Zustande. — [4] F. MELDE, WIED. Ann. **32.** 666. 1887. — BLAKESLEY, Phil. Mag. (5) **26.** 458. 1888. — Vgl. auch C. FISCHER, Inaug.-Diss. Marburg 1889. — [5] P. GRÜTZNER, Bl. des Schwäb. Alpenvereins 1895; Ann. d. Phys. **9.** 238. 1902. — [6] K. T. FISCHER, Meteorol. Ztschr. 1900. p. 257; Ann. d. Phys. **3.** 428. 1900. — Daselbst auch die Literatur, betr. die Vorgänger. — Vgl. auch die interessanten historischen Ausführungen von NABER

schen Figur 429 *a*; das ausgeführte Instrument zeigt Figur 429 *b*. Wenn der äußere Luftdruck wächst, wird der Auftrieb kleiner, das Aräometer sinkt ein, die freie Oberfläche *OO* aber bleibt konstant; zur Konstanthaltung der Temperatur dient der in der zweiten Figur sichtbare Eismantel.



Figur 429.

Barographen.[1] Der Gedanke, die Änderungen des Luftdruckes zu registrieren, d. h. durch Apparate selbsttätig aufzeichnen zu lassen, ist jedenfalls schon sehr alt, denn schon vor mehr als 100 Jahren sind solche Apparate tatsächlich konstruiert worden. Hier muß es genügen, eine kurze Klassifikation der zahlreich bis jetzt konstruierten Barographen oder Registrierbarometer zu geben; zum größeren Teil eignen sich dieselben nur zur Messung der Schwankungen des Luftdrucks bezw. zur Interpolation zwischen von Zeit zu Zeit am Barometer gemachten Ablesungen, zum kleineren Teil aber wohl auch zu absoluten Bestimmungen. Vorangeschickt sei die Bemerkung, daß man natürlich die Angaben der meisten gewöhnlichen Barometer auf photographischem Wege registrieren kann — ein Verfahren, das sich indes nicht bewährt zu haben scheint.

1. Aneroidbarographen. Diese sind aus naheliegenden Gründen die einfachsten und daher am meisten verbreitet; sie haben aber natürlich alle Fehler der Aneroidbarometer, besonders die elastische Nachwirkung[2], und meist außerdem

[1] Die Literatur findet man großenteils in den letzten zehn Jahrgängen der Meteorologischen Zeitschrift und der Zeitschrift für Instrumentenkunde Insbesondere: A. SPRUNG, Meteor. Ztschr. 1881. p. 1. — SCHREIBER, ibid. p. 497 und Ztschr. f. Instrumentenk. 1881. p. 257. 288. 333. Daselbst auch Zitate der älteren Aufsätze des Verfassers. — A. SPRUNG, Ztschr. f. Instrumentenk. 1886. p. 189. 419. — EYLERT, ibid. p. 269. — A. SPRUNG, Lehrb. d. Meteorologie. Hamb. 1885. p. 393. – R. FUESS, Ztschr. f. Instrumentenk. 1883. p. 194. — H. DUFOUR, Meteor. Ztschr. 1882. p. 294. — ODIN, Ztschr. f. Instrumentenk. 1886. p. 213. — G. RUNG, Meteor. Ztschr. 1884. p. 34. — RIKLI, Ztschr. f. Instrumentenk. 1883. p. 79. — [2] Vgl. hierzu die eingehende Untersuchung von E. ROSENTHAL, Bull. St. Pétersb. **29.** 115. 1903.

noch eigene, so daß ihre Brauchbarkeit sich auf Zwecke, die keine große Genauigkeit verlangen, oder bei feineren Untersuchungen auf die Interpolation beschränkt. Die Wirkungsweise ist wenigstens im Prinzip so einleuchtend, daß eine Angabe darüber überflüssig erscheint. Die verbreitetsten Apparate dieser Art sind die von HOTTINGER in Zürich und von REDIER und RICHARD in Paris; ersterer registriert den Luftdruck von Zeit zu Zeit durch Punkte, letzterer durch eine stetige Linie, also in vollkommenerer Weise.

Hier ist auch ein Aneroid zu erwähnen, das von YULE[1] angegeben ist und die Häufigkeit des Vorkommens bestimmter Luftdrucke registriert. Der Zeiger ist durch eine Rinne ersetzt, aus der kleine Kügelchen in einen Kranz feststehender Rinnen fallen und zwar je nach dem Luftdruck in eine bestimmte von ihnen; bei 30 Röhren und 3 Zoll Bereich kann man also $^1/_{10}$ Zoll als Einheitsdifferenz registrieren.

2. Schwimmerbarographen. Um ein Quecksilberbarometer in einen Barographen zu verwandeln, liegt es nach der Analogie anderer Apparate nahe, auf das Quecksilber im offenen Schenkel einen Schwimmer zu setzen und dessen Schwankungen auf einen Schreibstift zu übertragen; diese Apparate schließen sich also unmittelbar an die Quecksilber-Zeigerbarometer (p. 1301) an. Über die erreichbare Genauigkeit lauten die Angaben verschieden; wegen der Temperaturkorrektion vgl. eine Mitteilung von CZERMAK.[2]

3. Vakuum-Schwimmerbarograph. Sehr interessant ist die von FUESS zur Ausführung gebrachte Idee, den Schwimmer auf den Spiegel im Vakuum zu setzen; wählt man nämlich für ihn einen Magneten, so kann man dessen Schwankungen auf einen zweiten, außerhalb der Röhre angebrachten Magneten und von diesem auf den Schreibstift übertragen.

4. DUFOURS Hebelbarograph. Das Heberrohr ist so aufgehängt, daß es, je nachdem bei Änderungen des Luftdruckes mehr Quecksilber in den linken oder rechten Schenkel tritt, sich etwas nach rechts oder nach links dreht, bis es jedesmal im Gleichgewicht ist; an diesen Bewegungen nimmt der Schreibstift teil.

5. Spiralfederbarograph von DRAPER. Das Rohr eines Gefäßbarometers ist fest aufgestellt, während das Gefäß an zwei Spiralfedern hängt und folglich bei Änderungen des Luftdrucks sich auf- und abwärts bewegt.

6. STANLEYS Uhrbarometer. Das Barometerrohr bildet das Pendel einer Uhr, deren Gang somit vom Luftdruck abhängig wird (ein eigentlicher Registrierapparat ist dies nicht).

7. Wagebarographen.[3] Die dieser Klasse angehörigen Instrumente sind einerseits die ältesten, andererseits gerade in der letzten Zeit bis zu einem hohen Grade von Vollkommenheit ausgebildet worden, so daß sie für die feinsten Zwecke fast ausschließlich in Betracht kommen. Das Prinzip, das veränderliche Gewicht des Barometerrohres zur Registrierung zu benutzen, ist einleuchtend, die Ausführung bezw. Vervollkommnung hat dagegen außerordentlich viel Scharfsinn und Erfindungsgeschick erfordert. Die wichtigsten Typen sind folgende:

a) Der Winkelhebelbarograph, insbesondere die von MORELAND und SECCHI.

b) Der Rollenbarograph.

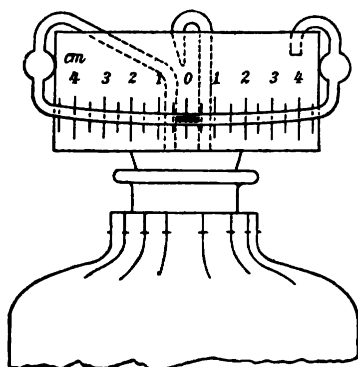
c) Der hydrostatische Barograph von SCHREIBER.

d) Der Laufgewichtsbarograph von SPRUNG, der vollkommenste von allen (neuerdings in sinnreicher Weise mit einem Thermographen vereinigt); auf vielen größeren Stationen in Tätigkeit. Hier werden nicht die Schwankungen des

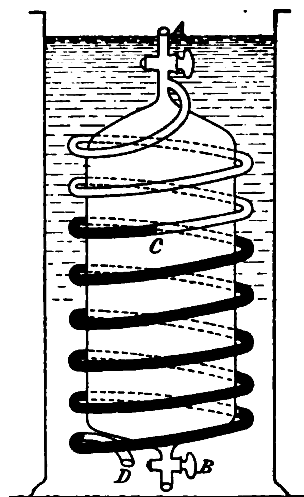
[1] G. U. YULE, Trans. Roy. Soc. **190.** 467. 1898; Ztschr. f. Instrumentenk. **19.** 183. 1898. — [2] P. CZERMAK, Ztschr. f. Instrumentenk. **11.** 184. 1891. — [3] Diese Apparate sind in ihren einfachsten Formen übrigens auch als Ablesebarometer von verschiedenen Seiten empfohlen worden, s. z. B. P. SCHREIBER, Rep. d. Phys. **8.** 245. 1872.

Wagebalkens zur Aufzeichnung benutzt, sondern die Hin- und Herbewegungen einer, den Wagebalken stets im Gleichgewicht erhaltenden Rolle. Der Apparat, der von FUESS in Berlin angefertigt wird, ist von SCHEEL geprüft und als vorzüglich (Fehler $\pm$ 0,08 mm) befunden worden.[1]

Luftdruckvariometer. Für viele Zwecke kommt es nicht sowohl darauf an, den Luftdruck absolut, als vielmehr seine Schwankungen, diese aber um so genauer, zu ermitteln. Zu diesem Zwecke sind wiederholt Apparate konstruiert worden, die man als Luftdruckvariometer bezeichnen kann. Am ältesten ist wohl das von F. KOHLRAUSCH[2], am bekanntesten das von HEFNER-ALTENECK[3] geworden. Es besteht aus einer mit Filz umhüllten, etwa 1 Liter Luft fassenden Flasche, von der in Figur 430 nur der oberste Teil zu sehen ist, und zwei



Figur 430.



Figur 431.

durch ihren Gummipfropfen heraustretende Glasröhren, einer kurzen, gerade aufsteigenden, oben in eine Spitze umgebogenen, und einer in einer oder mehreren Windungen herumlaufenden, in deren Mitte sich ein gefärbter Tropfen (z. B. Petroleum) und dahinter eine Skale befindet. Die langsamen und sich zu großen Beträgen summierenden Luftdruckschwankungen werden durch das erste Rohr ausgeglichen, es kommen also nur die kleinen und raschen Schwankungen durch Verschiebung des Tropfens zum Ausdruck; diese letztere ist 150—300mal so groß wie beim Quecksilberthermometer. — Etwas anders geformt und von einigen Übelständen des vorigen angeblich frei ist das in Figur 431 dargestellte Variometer von NABER[4], dessen Erläuterung sich erübrigt. — Man vergleiche ferner Abhandlungen von GUGLIELMO[5], in denen gezeigt wird, wie sich der Cartesianische Taucher, in geeignete Form gebracht, zur Bestimmung sowohl der Luftdruckschwankungen als auch des absoluten Luftdrucks verwenden läßt.

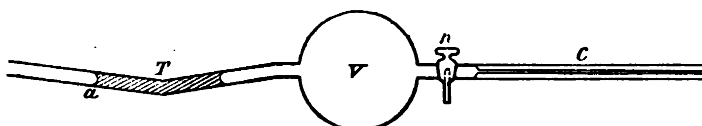
Einen einfachen Apparat zur Beobachtung kurz dauernder Luftdruckschwankungen hat auch M. TOEPLER[6] angegeben; er ist aus dem Dichteapparat,

[1] A. SPRUNG, Meteor. Ztschr. **1.** 34; **6.** 277; Ztschr. f. Instrumentenk. 1886. p. 189. 232. — K. SCHEEL, Ztschr. f. Instrumentenk. **15.** 133. 1895. — [2] F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **150.** 423. 1873. — [3] F. v. HEFNERALTENECK, Verh. Berl. phys. Ges. **14.** 88. 1895; WIED. Ann. **57.** 468. 1896. — H. L. FLÖGEL, Verh. Naturf.-Vers. **73.** 210. 1901. — J. H. WEST, Verh. d. phys. Ges. **17.** 33. 1898. — [4] H. A. NABER, Ann. d. Phys. **4.** 822. 1901. — [5] G. GUGLIELMO, Rend. Acc. Linc. (5) **10.** I. Sem. 9. 41. 1901; **11.** I. Sem. 70. 1902. — [6] M. TOEPLER, WIED. Ann. **57.** 311. 1896; Ann. d. Phys. **12.** 787. 1903.

p. 158, Figur 43, hervorgegangen und in Figur 432 schematisch abgebildet; die Verschiebung δl des linken Endes a des Xylolfadens T liefert die Luftdruckschwankung δb nach der Formel:

$$\delta b = \delta l \left(\alpha \varrho + \varkappa q \frac{b}{v}\right) \quad ,$$

wo ϱ die Xyloldichte, α der kleine Knickungswinkel des Rohres, q dessen Querschnitt, v das Volumen von V und $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen



Figur 432.

bedeutet. Für absolute Messungen wären noch Korrektionen nötig. Die Verschiebungen werden photographisch registriert.

Luftdruckerscheinungen. Mit Hilfe des Barometers hat man die Gesetze des Luftdrucks, d. h. seine Abhängigkeit von den verschiedensten Einflüssen, studiert; insbesondere ist es die Abhängigkeit von der Zeit, von der Höhe und von der geographischen Breite, die allgemeines Interesse besitzt. Die aerostatische Theorie (s. oben) ist dadurch wenigstens insoweit annähernd bestätigt worden, als nicht, gerade wie bei der Erscheinung von Flut und Ebbe des Wassers, die Bewegungen einerseits und die Gliederung der Erdoberfläche andererseits wesentliche Abweichungen bedingen; die verwickelte Untersuchung letzterer gehört in die Meteorologie (s. auch w. u.).

Die zeitlichen Änderungen des Luftdrucks sind teils unregelmäßiger und plötzlicher, teils mehr oder weniger regelmäßig periodischer Natur. Insbesondere unterscheidet man eine tägliche Doppelperiode (Maxima am Vormittag und Abend, Minima am Morgen und Nachmittag) und eine jährliche Periode (an kontinentalen Orten Maximum im Sommer, Minimum im Winter). Von den örtlichen Verschiedenheiten des Luftdrucks verschafft man sich ein anschauliches Bild durch Zeichnung der sogen. Isobaren, d. h. der Linien, die alle Punkte von gleichem mittlerem, reduziertem Barometerstande verbinden. Diese Isobaren laufen nur an wenigen Stellen den Breitenkreisen annähernd parallel, meistens bilden sie vielmehr geschlossene Kurven; auch läuft die Kurve höchsten Luftdrucks nicht am Äquator hin, sondern es gibt deren zwei in den Gürteln zwischen 20 und 30° nördlicher und südlicher Breite. Im einzelnen ändert sich aber das Isobarenbild von Tag zu Tag ganz wesentlich.

Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe. Zur Demonstration der Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe hat WARBURG[1] einen einfachen Versuch angegeben. Ein transportabler Argandbrenner wird mit einem hinreichend langen Schlauche an die Gasleitung angeschlossen, der Gasdruck durch eine große MARIOTTEsche Flasche auf etwa 10 mm herabgemindert, so daß der Brenner auf dem Experimentiertisch nur eben mit bläulicher Flamme brennt, und nun der Brenner an einer Schnur um eine gewisse Höhe, z. B. 4 m, gehoben; die Abnahme des Gasdrucks ist alsdann um etwa 30% kleiner als die Abnahme des Luftdrucks, und infolgedessen wird nicht nur die Flamme im Steigen größer, sondern sie beginnt auch zu leuchten. — FORCH[2] hat später den Versuch abgeändert. — Ähnliche Demonstrationsversuche rühren von SELLA und SALVIONI[3]

[1] E. WARBURG, Verh. d. phys. Ges. **17.** 21. 1898. — [2] C. FORCH, Pysik. Ztschr. **1.** 574. 1900. — [3] A. SELLA, Nuov. Cim. (4) **10.** 176. 1899. — E. SALVIONI, Atti Acc. Messina **17.** 1901.

her. SELLA ordnet zwei Ballons übereinander an, verbindet sie mit einem horizontalen Glasrohr, in dem sich ein Flüssigkeitsindex verschieben kann und zeigt dessen Verschiebung bei Vertauschung der Ballons. Der Apparat von SALVIONI erinnert teils an den von SELLA, teils an das Variometer von HEFNER-ALTENECK.

Die Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe ergibt sich unter idealen Verhältnissen, d. h. wenn die Temperatur, die Feuchtigkeit u. s. w. bestimmte konstante Werte haben, ohne weiteres aus der Formel (6); nur wird der Zahlenfaktor entsprechend dem Werte von ϱ_0 für die Temperatur t im Verhältnis von $(1 + 0{,}00367\,t)$ größer. Für 10^0 C wird er z. B. 19076, und man erhält demgemäß folgende Zahlen für den Luftdruck b:

Höhe in m	b	Höhe in m	b	Höhe in m	b	Höhe in m	b
0	760	700	699	1400	642	2800	542
100	751	800	690	1600	627	3000	529
200	742	900	682	1800	612	3200	516
300	733	1000	674	2000	598	3600	492
400	724	1100	666	2200	584	4000	470
500	716	1200	658	2400	570	4400	449
600	707	1300	650	2600	556	4800	428

m	b
7500	307
15000	124
30000	20
55000	1

Stellt man hiernach b als Funktion von h graphisch dar, so findet man eine fallende, von der geraden Linie bis zu $h = 300$ m nur sehr wenig (bis höchstens $2\,^0/_0$) abweichende, nach rechts oben konkave Kurve. Ferner gibt folgende Tabelle an, welche Höhe in Meter in verschiedenen Schichten der Atmosphäre (die durch ihren Luftdruck b charakterisiert sind) diejenige Luftsäule hat, deren Druck 1 mm beträgt und zwar bei verschiedenen Temperaturen t; mit anderen Worten: wie weit man, wenn man sich bei t^0 unter dem Luftdruck b befindet, in die Höhe steigen muß, um in einen um 1 mm geringeren Luftdruck zu gelangen.

b	$t = 28$	24	20	16	12	8	4	0	− 4	− 8	− 12
780	11,4	11,2	11,1	10,9	10,7	10,6	10,4	10,2	10,1	9,9	9,7
760	11,7	11,5	11,4	11,2	11,0	10,9	10,7	10,5	10,4	10,2	10,0
740	12,0	11,8	11,7	11,5	11,3	11,2	11,0	10,8	10,6	10,5	10,3
720	12,4	12,2	12,1	11,8	11,6	11,5	11,3	11,1	10,9	10,8	10,6
700	12,7	12,5	12,3	12,2	12,0	11,8	11,6	11,4	11,2	11,1	10,9
680	13,1	12,9	12,7	12,5	12,3	12,1	11,9	11,8	11,6	11,4	11,2
660	13,4	13,3	13,1	12,9	12,7	12,5	12,3	12,1	11,9	11,7	11,5
640	13,8	13,7	13,5	13,3	13,1	12,9	12,7	12,5	12,3	12,1	11,9
620	14,3	14,1	13,9	13,7	13,5	13,3	13,1	12,9	12,7	12,5	12,1
600	14,7	14,5	14,3	14,1	13,9	13,7	13,5	13,3	13,1	12,9	12,5
580	15,2	15,0	14,8	14,5	14,3	14,1	13,9	13,7	13,5	13,3	13,0
560	15,8	15,6	15,4	15,1	14,8	14,6	14,4	14,2	14,0	13,7	13,4
520	17,2	17,0	16,8	16,5	16,1	15,7	15,3	15,0	14,8	14,5	14,3
480	18,8	18,6	18,4	18,0	17,6	17,2	16,9	16,6	16,3	16,0	15,7
440	20,7	20,5	20,2	19,9	19,5	19,1	18,7	18,4	18,1	17,8	17,6

Der erste, der die Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe durch Beobachtungen konstatierte und hierdurch, wenige Jahre nach TORRICELLIS Entdeckung jeden Zweifel an der Lehre vom Luftdruck beseitigte, war PASCAL[1]; der Versuch

[1] B. PASCAL, Récit de la grande expérience de l'équilibre des liqueurs. Paris 1648.

selbst wurde auf PASCALs Veranlassung von PÉRIER auf dem Puy de Dome angestellt. In neuester Zeit hat man die Messungen mit Hilfe der Luftschiffahrt auf Höhen bis über 10000 m ausgedehnt.

Reduktion des Luftdrucks auf andere Höhe. Für viele Zwecke, z. B. für die Herstellung der Isobaren, ist es erforderlich, einen beobachteten Barometerstand auf den Meeresspiegel zu reduzieren (p. 1300); oder allgemeiner: von zwei an Orten verschiedener Seehöhe beobachteten Barometerständen den einen auf den anderen zu reduzieren. Um dies mit Genauigkeit zu tun, muß man an der Formel (6), in der die Höhendifferenz jetzt mit h, die beiden Barometerstände mit B und b bezeichnet werden sollen, einige Korrektionen anbringen, nämlich 1. die Breitekorrektion für die Schwere g, bezogen auf 45^0 (p. 1299); 2. die Höhenkorrektion für die Schwere (p. 1299); 3. die Temperaturkorrektion $1 + \alpha t$; 4. die Korrektion wegen der Feuchtigkeit; ist nämlich die Luft mit Wasserdampf vom Druck e gemischt, so wird hierdurch die Dichte ϱ beeinflußt, und zwar den Gasgesetzen zufolge nicht etwa um den relativen Betrag e/b, sondern in Anbetracht der im Verhältnis 0,622 : 1 größeren Leichtigkeit des Wasserdampfes gegenüber der Luft, um den Betrag $0{,}378\, e/b$. Bei allen diesen Korrektionen weiß man nun zwar nicht, welche Werte der Seehöhe z, des Luftdrucks, des Dunstdrucks und der Temperatur man ihnen zugrunde legen soll, da diese im allgemeinen für die beiden Orte verschiedene Werte haben werden; es wird aber meist genügen, die Mittelwerte einzuführen, und somit erhält man die folgende Reduktionsformel:

$$(21)\quad \begin{cases} \log b = \log B - \dfrac{h}{18401}\left[1 - \alpha\dfrac{(t+T)}{2}\right] \\ \left[1 - 0{,}378\dfrac{\left(\dfrac{e}{b} + \dfrac{E}{B}\right)}{2}\right](1 - 0{,}0026\cos 2\varphi)\left[1 - \varepsilon\left(z + \dfrac{h}{2}\right)\right] \end{cases}$$

Je nach dem Grade der Genauigkeit und der Höhendifferenz wird man diese Formel mehr oder weniger abkürzen können.

Die barometrische Höhenmessung ist bereits oben p. 103 im Zusammenhange mit der Höhenmessung überhaupt angeführt worden.

3. Manometer.

Manometer. Wie die Barometer zur Messung des Druckes der freien Atmosphäre, so dienen die Manometer im Prinzip zur Messung des Druckes von abgeschlossener Luft oder anderen Gasen oder Dämpfen. Eine scharfe Trennung ist aber nicht praktisch durchführbar, nur gehen die Manometer insoweit über den Rahmen der Barometer weit hinaus, als der Bereich der Drucke, die sie messen sollen, nach unten und oben außerordentlich viel größer ist; es machen sich dadurch besondere Konstruktionen für mittlere, große und kleine Drucke erforderlich. Die Manometer weisen außerordentlich verschiedene Konstruktionsprinzipien und individuelle Formen auf; da indessen die technischen Apparate nicht eigentlich hierher gehören, die wissenschaftlichen aber für zahlreiche Spezialuntersuchungen von den betreffenden Experimentatoren häufig dem Sonderzwecke entsprechend neu konstruiert werden, muß hier eine kurze Übersicht genügen.

1. Das abgekürzte Barometer, auch Barometerprobe genannt. Es ist ein Barometer mit abgekürzter Röhre, dessen Gefäß bezw. offenen Schenkel man mit dem Raume, dessen Gasdruck gemessen werden soll, verbindet; es dient also zur Messung von Drucken, die kleiner sind als eine Atmosphäre, insbesondere wird es an Luftpumpen angebracht, um, dem BOYLEschen Gesetz gemäß, den Grad der Verdünnung zu messen; vor dem Auspumpen erfüllt das Queck-

silber die Röhre gänzlich, und erst nach Erreichung eines bestimmten Verdünnungsgrades löst es sich los und sinkt sukzessive.

2. Das offene Manometer. Es hat statt des geschlossenen Barometerrohres ein offenes, kann aber sonst Gefäß- oder Hebermanometer sein. Für gewöhnlich steht das Quecksilber im Rohre und Gefäß, bezw. in beiden Schenkeln gleich hoch; verbindet man aber den Schenkel oder das Gefäß mit dem Gasraume, oder entwickelt man in dem Gefäß selbst, das hier natürlich von der freien Atmosphäre abgeschlossen sein muß, einen Überdruck oder Unterdruck, so steigt oder sinkt das Quecksilber im Rohre, und der zu messende Druck ergibt sich durch Hinzufügung des Barometerstandes zur Steighöhe bezw. Verminderung des ersteren um die Depression. Handelt es sich um sehr kleine Drucke, so daß die Depression beträchtlich wird, so muß man beim Hebermanometer beide Schenkel genügend lang machen, dem Gefäßmanometer aber eine eigentümliche Gestalt geben.

Ein Spezialinstrument hervorragender Konstruktion ist das von KAMERLINGH ONNES[1] angegebene abgekürzte offene Normalmanometer mit Druckübertragung durch komprimiertes Gas; im ganzen können 15 U-Röhren hintereinander geschaltet werden.

3. Die „einschenkligen“ Manometer. Sie sind in Wahrheit nicht ein-, sondern ungleichschenklig, ihre Empfindlichkeit kann durch Variation der Durchmesser der Schenkel, sowie durch Wahl von Quecksilber, Petroleum oder einer geeigneten Kombination beider in weiten Grenzen verändert werden. Solche Manometer werden u. a. von LUX[2] gebaut, und zwar wesentlich für technische Zwecke.

Hier sind auch die verschiedenen, von GUGLIELMO[3] angegebenen, sehr empfindlichen Manometer zu erwähnen, bei denen z. B. durch Nachfüllen einer zweiten Flüssigkeit in den einen Schenkel das gestörte Niveau in dem anderen wieder hergestellt wird. — Wegen noch anderer Typen vgl. Mitteilungen von VILLARD und CHARPENTIER.[4]

4. Das geschlossene Manometer, in einigen Formen früher auch Sympiezometer genannt. Es besteht, wie das Barometer, aus geschlossenem Rohre einerseits und Gefäß oder offenem Schenkel andererseits. Das Rohr enthält aber eine gewisse Menge Luft (oder eines anderen Gases), so daß für gewöhnlich das Quecksilber bis zu einer bestimmten, mit „1 Atm.“ bezeichneten Marke reicht. Verbindet man jetzt Gefäß oder Schenkel mit dem Druckraum und herrscht daselbst Überdruck, so wird das Quecksilber steigen, und zwar dem BOYLEschen Gesetz gemäß, jedoch unter Berücksichtigung des der Steigung des Quecksilbers entsprechenden Druckes. Bei 2 Atm. z. B. wird die Luft nicht ganz auf die Hälfte komprimiert; sie wird genau auf die Hälfte komprimiert, wenn der Druck im Gasraum so viel mehr als 2 Atm. $= 2 \times 760$ mm beträgt als das Quecksilber über der Marke steht. Die Marken, die man theoretisch oder empirisch für 2, 3 u. s. w. Atmosphären aufträgt, rücken natürlich immer näher zusammen, und somit entbehrt der Apparat irgend welcher Genauigkeit.

Das gilt nicht mehr von neueren, wohldurchdachten Konstruktionen, für die als Beispiele das Normal-Gasmanometer (Präzisionspiezometer) von KAMERLINGH ONNES sowie das mit komprimierter Luft wirkende, bis zu 3000 Atm. brauchbare Instrument von LUSSANA[5] angeführt seien.

5. Das Manobarometer von REGNAULT. Zwei gleiche Röhren tauchen in die beiden durch eine Scheidewand getrennten Zellen eines offenen Gefäßes mit Quecksilber, das eine Rohr wird mit dem Gasraum verbunden, das andere

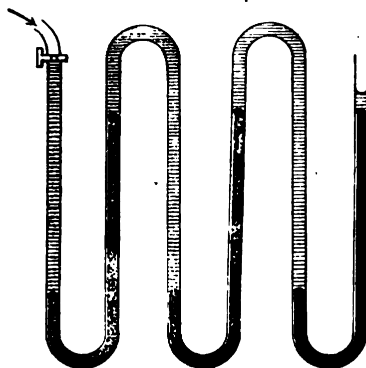
[1] H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 44. 1899. — [2] FR. LUX, Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1891. — [3] G. GUGLIELMO, Rend. Acc. Linc. (5) **2.** II. Sem. 8. 1893. — [4] VILLARD, C. R. **116.** 1124. u. 1187. 1893. — P. CHARPENTIER, C. R. **120.** 439. 1895. — [5] H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Phys. Lab. Nr. 50. 1900. — S. LUSSANA, Nuov. Cim. (4) **12.** 237. 1901.

ist ein Barometerrohr. Entsteht jetzt in dem Gasraum ein Überdruck, so kann man diesen und den Barometerstand bestimmen, je nachdem man im Gefäß das Quecksilber über die Scheidewand hinweggreifen läßt oder nicht, zu welchem Zweck ein Ausflußhahn dient.

6. Die Metall- oder Federmanometer. Sie entsprechen vollständig den Aneroidbarometern, nur daß sie für stärkere Drucke, oft bis zu 80 Atm., brauchbar sind, wie z. B. das von BOURDON. Sie sind namentlich für Messung des Druckes in Dampfkesseln sehr verbreitet. Für wissenschaftliche Zwecke bedürfen sie, ihrer mit den Aneroidbarometern gemeinsamen Mängel halber, fortwährender Kontrolle. Gute Typen haben GILTAY, HÜRTHLE (für physiologische Zwecke), WAGNER u. A. angegeben.[1] — Zur Kontrolle dient in der Reichsanstalt die STÜCKRATHsche Druckwage.[2]

7. Die Pneumatometer, Variationsmanometer u. s. w. Es sind Apparate zur Verfolgung kleiner Druckschwankungen, wie sie bei physikalischen und chemischen, besonders aber bei physiologischen Versuchen oft von Wichtigkeit sind. Es sei z. B. auf die bezüglichen Apparate von EDELMANN[3] hingewiesen.

8. Manometer für starke Drucke. Für große Drucke werden beim offenen Manometer sehr beträchtliche Rohrlängen erforderlich, z. B. bei 3 Atm. schon über 2 m, für 10 Atm. schon $7^1/_2$ m u. s. w. Solche Manometer hat man tatsächlich ausgeführt und geeignet aufgestellt, z. B. in Türmen (REGNAULT), an Bergabhängen und in Brunnen (AMAGAT und CAILLETET). Auch kann man, was bei Höhen über 2 m gewöhnlich geschieht, das Glas durch Eisen ersetzen und die Ablesung mittels eines Schwimmers und Zeigerübertragung vornehmen. Das gewaltigste derartige Instrument hat CAILLETET[4] am Eiffelturm in Paris angebracht; es besteht aus einem Stahlrohr, hat 4,5 mm lichte Weite und 300 m Länge, so daß es Drucke bis zu 400 Atm. anzeigen kann; von 3 zu 3 m münden Hähne, die mit vertikalen, etwa 3 m langen Glasröhren in Verbindung stehen; das Quecksilber wird unten eingepumpt, bis es in demjenigen Glasrohre sichtbar wird, in dessen Druckbereich man arbeiten will, und dessen Hahn als einziger nach dem Hauptrohr zu geöffnet ist; eine Telephonleitung verbindet alle Stellen. Immerhin sind hierzu große Höhen erforderlich, und daher kompendiösere Apparate oft von großem Werte. Ein solcher ist das zusammengesetzte offene Manometer (Figur 433), bestehend aus einer Reihe von U-Röhren, von denen jede folgende mit der vorhergehenden oben verbunden ist; deren erste mit dem Gasraume, deren letzte mit der freien Luft zusammenhängt; die unteren Hälften sind mit Quecksilber, die oberen mit Wasser gefüllt. Wirkt jetzt der Druck, so wird in den ungeraden Schenkeln das Quecksilber sinken, in den geraden steigen und die Summe aller Niveaudifferenzen (d. h. das Sovielfache einer Höhendifferenz, als U-Röhren vorhanden sind), vermindert um den entsprechenden Wasserdruck und vermehrt um den Atmosphärendruck gibt den Gesamtdruck. Bringt man nach dem Vorschlage von THIESEN[5] abwechselnd oben und unten

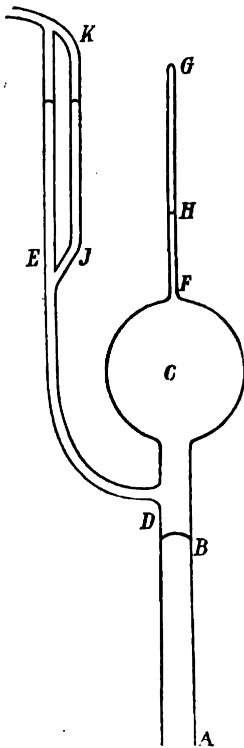


Figur 433.

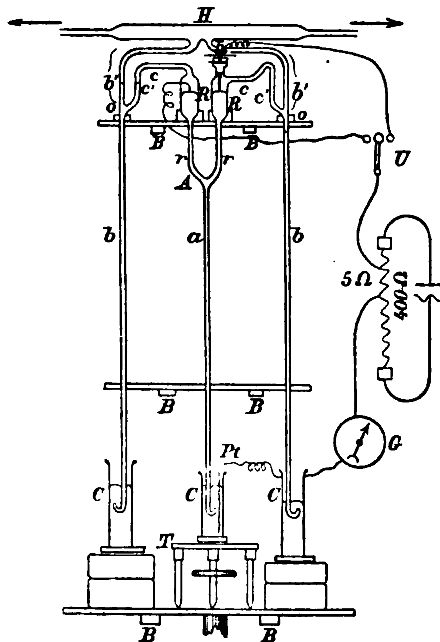
[1] E. WAGNER, Ann. d. Phys. **15.** 906. 1904. — GILTAY, Ztschr. f. Instrumentenk. 1885. p. 395. — C. HÜRTHLE, PFLÜGERS Archiv **43.** 422; **47.** 5. 1890. — [2] H. F. WIEBE, Ztschr. f. kompr. Gase **1.** 81. 1897. — [3] TH. EDELMANN, Neuere Apparate. Stuttgart 1882. — [4] L. CAILLETET, C. R. **112.** 764. 1891. — [5] M. THIESEN, Ztschr. f Instrumentenk. 1881. p. 114. Daselbst gibt THIESEN dem an sich schon alten Apparat eine neue, sehr zweckmäßige Form. — Vgl. auch das Manometer von WIEBE, Ztschr. f. kompr. Gase **1.** 8 u. 25. 1897.

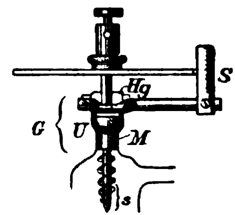
in den Verbindungsstücken Hähne an, so kann man nach Willkür einzelne Röhren ausschließen. — Ein anderes, vielfach benutztes Manometer für hohe Spannungen ist das von DESGOFFE; es stellt gewissermaßen eine umgekehrte hydraulische Presse dar, der Druck wirkt auf einen Stahlzylinder ein, der in eine breite Platte endet, darunter befindet sich eine große Kautschukplatte, die den kurzen Manometerschenkel abschließt; in diesem befindet sich Wasser und darunter Quecksilber, letzteres wird in den langen Schenkel, ein enges Rohr, hineingetrieben; die Drucke verhalten sich wie die Querschnitte von Platte und Rohr, man kann also, wenn dieses Verhältnis etwa 100:1 ist, mit relativ niedriger Hg-Säule schon starke Drucke messen.[1] — Auf die mehr für die Technik bestimmten „Zerquetschungsmanometer", bei denen der Druck z. B. von Explosivstoffen durch die Deformation des zylindrischen Gefäßes gemessen wird (vgl. Beibl. **6.** 927; **17.** 181; **19.** 848 u. s. w.) kann hier nicht eingegangen werden.

9. Manometer für kleine, insbesondere ganz kleine Drucke. Diese spielen für wissenschaftliche Zwecke begreiflicherweise eine besonders wichtige



Figur 434.





Figur 435.

Rolle und sind daher vielfach durchgearbeitet; es existieren aber nur wenige Typen, die einer exakten Prüfung Stand halten. Ein sehr oft zitiertes und benutztes Manometer ist das von MACLEOD[2], das auch als „Vakuummeter" bezeichnet wird. Von dem Rohre *AB*, in dem das Quecksilber aufsteigt, geht, kurz bevor es in den Ballon *C* mündet, ein seitliches Rohr *DE* ab, das mit dem

[1] Eine Vergleichung verschiedener Manometer für hohe Drucke hat BARUS durchgeführt: Phil. Mag. (5) **31.** 400. 1891. — [2] MACLEOD, Phil. Mag. **48.** 110. 1874. — E. C. BALY u. W. RAMSAY, ibid. (5) **38.** 314. 1894. — E. HERING, s. u.

Raume, dessen Spannung gemessen werden soll, in Verbindung steht und von dem noch eventuell das Meßrohr *JK* abzweigt; der Ballon seinerseits läuft in eine sehr dünne und lange Röhre *FG* aus, die mit einer Teilung versehen ist. Beim Emporheben des Quecksilbers wird dieses im seitlichen Rohre und im Hauptrohr bis zu verschiedenen Höhen steigen; deren Differenz gibt ein Maß für die Spannung, unter der das Gas jetzt steht; kennt man nun das Verhältnis des ursprünglichen Volumens von *C* bis *G* zum jetzigen von *H* bis *G*, so erhält man ohne weiteres die ursprüngliche, mit der zu messenden identische Spannung. Das MACLEODsche Instrument ist von BALY und RAMSAY sowie von HERING geprüft und in verschiedene modifizierte Formen gebracht worden; dabei hat sich herausgestellt, daß es bei Anwendung nicht zu enger Kapillaren bis zu Drucken von etwa 0,05 mm Hg-Druck herab brauchbar ist, bei ganz kleinen Drucken aber versagt. — HERING[1] selbst hat nach der Idee und den Angaben von PASCHEN ein Manometer gebaut, das sich bei der Prüfung bis zu äußerst kleinen Drucken — 0,001 mm — bewährt hat und das zur Klasse der sogen. Differentialmanometer gehört. Der Druck wird nämlich als Differenz der Quecksilberniveaus in den breiten Rohrstücken *R* (Figur 435) gemessen, von denen das eine stets Vakuum, das andere den zu bestimmenden Gasdruck enthält. Jedes dieser beiden Rohre läuft nach oben in ein engeres *c* aus, das, nach unten gebogen, in ein Rohr *b* mündet; die Rohre *b* wiederum stehen durch das Hauptrohr *H* einerseits mit der Pumpe, andererseits mit dem Versuchsobjekt (z. B. mit dem MACLEODschen Manometer) in Verbindung. Die Längen sind so bemessen, daß für jeden Barometerstand Messungen gemacht werden können. Die Glaszylinder *C* sind derart verstellbar, daß das Quecksilber bis zur Gabelung *o* oder darüber hinaus getrieben werden kann, Hähne sind hierdurch entbehrlich gemacht. In ein ebensolches Gefäß tauchen, mittels der engeren Rohrstücke *r* und *a*, auch die beiden Rohre *R*. In das eine von ihnen ist ein Platindraht mit feiner Spitze eingeschmolzen, die das Quecksilber berührt, in das andere ist eine Mikrometerschraube eingeführt, und zwar in der aus der Nebenfigur ersichtlichen Weise; ihre Spitze ist ebenfalls aus Platin, und der gelieferte elektrische Kontakt funktioniert tadellos. Die Handhabung ist leicht ersichtlich. — Andere Differentialmanometer sind von KÖNIG[2] angegeben bezw. diskutiert worden; namentlich handelt es sich um die Typen mit zwei verschiedenen, nicht mischbaren Flüssigkeiten, sowie um die Formen, bei denen die beiden kommunizierenden Röhren konzentrisch ineinander stecken, was den Vorteil hat, daß die Neigung des Instruments nur einen minimalen Einfluß hat. — Die Drucklibelle von A. TOEPLER[3] ist schon im Artikel „Dichte", für deren Bestimmung sie von M. TOEPLER umgestaltet worden ist, auf p. 157 erwähnt und auf p. 158 abgebildet worden; sie beruht auf der mikroskopischen Beobachtung eines Flüssigkeitsfadens in einer leicht geknickten Röhre. Das Neigemanometer von Lord RAYLEIGH[4] besteht im wesentlichen aus einem gabelförmigen Rohre mit angesetzten Kugeln, in denen ein Kontakt zwischen Hg und Spitze stattfindet; bei Ungleichheit des beiderseitigen Druckes wird jener Kontakt gestört und durch Neigung des Stativs mittels Stellschraube wiederhergestellt. Der Fehler beträgt oberhalb 1 mm nur 0,001 mm, unterhalb gar nur 0,0004 mm.

Über noch andere Konstruktionsmöglichkeiten vergleiche man eine Abhandlung von FITZGERALD und JOLY.[5] — Die Apparate von SMITS[6], RAMSBOTTOM und LEWIS können nur erwähnt werden; ebenso muß es bei einem Hinweise auf

[1] E. HERING, Ann. d. Phys. **21**. 319. 1906; Inaug.-Diss. Tübingen 1906. — [2] A. KÖNIG, DINGL. Polyt. Journ. **275**. 513. 1890. — [3] A. TOEPLER, WIED. Ann. **56**. 609. 1895. — [4] Lord RAYLEIGH, Trans. Roy. Soc. A **196**. 205; Ztschr. f. phys. Chem. **37**. 713. 1901. — Vgl. auch MORLEY u. BRUSH, SILL. Journ. **13**. 455. 1902. — [5] F. FITZGERALD u. J. JOLY, Dubl. Proc. **6**. 128. 1888. — [6] A. SMITS, Zitt. Ak. Wet. Amst. 1895. p. 145.

einschlägige Arbeiten von DIETERICI, THIESEN und SCHEEL, Lord RAYLEIGH, sowie MORLEY und BRUSH[1] sein Bewenden haben.

Dagegen ist schließlich noch eine Bemerkung zu machen, auf deren Bedeutung u. a. NEESEN (s. w. u.) hingewiesen hat. Bei sehr kleinen Drucken darf man nämlich nicht mehr auf Druckgleichheit in allen, wenn auch zusammenhängenden Teilen eines aus Kugeln, weiten und engen Röhren zusammengesetzten Raumes schließen; denn die Diffusion geht äußerst langsam vor sich. Um sicher zu sein, daß die Verdünnung in einem bestimmten Raume mindestens die vom Manometer angegebene sei, muß man letzteres daher hinter ersterem, von der Pumpe aus gerechnet, anbringen.

4. Luftpumpen.

Unter dem Namen Pumpen begreift man zwei verschiedene Klassen von Apparaten: einerseits solche, die geeignet sind, um Gase, insbesondere Luft, aus Räumen, die sie erfüllen, teilweise oder gänzlich herauszuschaffen, also luftverdünnte bezw. luftleere Räume herzustellen, oder auch umgekehrt Gase in Räume hineinzupressen, also zu komprimieren und event. sogar zu kondensieren; andererseits Apparate, um mittels aërostatischer Saug- oder Druckwirkung Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, emporzuschaffen. Jene Apparate heißen je nach den erwähnten Umständen Luftpumpen, Kompressionspumpen oder Kondensationspumpen — wobei gleich hier zu bemerken ist, daß eine Pumpe der einen Art auch oft umgekehrt als Pumpe der anderen Art wirken kann — diese heißen Saug- oder Druckpumpen (s. w. u.).

Luftverdünnungspumpen. Nachdem durch GALILEI und TORRICELLI die Möglichkeit und willkürliche Herstellbarkeit luftleerer Räume dargetan worden war, lag es nahe, auf systematische Methoden zur Erzeugung derartiger Vakua auszugehen. Es ist aber interessant, zu konstatieren, daß die erste Luftpumpe, die in dieser Erwägung konstruiert wurde, die Luftpumpe OTTOs v. GUERICKE[2], unabhängig von jenen Entdeckungen entstand, und daß diese Luftpumpe und ebenso alle Luftpumpen, die in den darauf folgenden zwei Jahrhunderten gebaut wurden und in Gebrauch kamen, die sogen. Kolbenluftpumpen, dem TORRICELLIschen Experiment weit ferner liegen, als die hydrostatischen Luftpumpen, deren Idee durch diese Experimente eigentlich ohne weiteres, sogar bis in gewisse Einzelheiten, z. B. die Benutzung des Quecksilbers, an die Hand gegeben wird, die aber, vermutlich vorwiegend aus technischen Gründen, erst seit dem Vorangehen GEISSLERs in die praktische Erscheinung getreten sind. Teils dieser historischen Entwickelung halber, teils weil sie für gewöhnliche Zwecke immer noch am bequemsten und empfehlenswertesten sind, mögen die Kolbenluftpumpen zuerst betrachtet werden, alsdann die hydrostatischen und zuletzt die auf einer dritten Idee beruhenden, die man als hydrodynamische bezeichnen kann, und die unter Anwendung von Quecksilber von SPRENGEL, unter Anwendung von Wasser von BUNSEN angegeben sind.

Kolbenluftpumpen.[3] Diese Maschinen beruhen auf der durch Hin- und Herbewegung eines Kolbens bewirkten periodischen Vergrößerung und Ver-

---

[1] C. DIETERICI, WIED. Ann. **50.** 55. 1893; **62.** 624. 1897. — M. THIESEN und K. SCHEEL, Abhandl. Reichsanstalt **3.** 12. 76. 1900. — [2] OTTO V. GUERICKE, Experimenta Magdeburgica. Amst. 1672. Das Erfindungsjahr ist etwa 1650, und erst 1654 (auf dem Reichstag zu Regensburg) erfuhr GUERICKE von dem TORRICELLIschen Versuche. — Über die Geschichte der Konstruktionen, die GUERICKE nach und nach ausgeführt hat und verwandte historische Fragen vgl. G. BERTHOLD, WIED. Ann. **54.** 724. 1895. — [3] Nächst GUERICKE sind für die Entwickelung der Kolbenluftpumpe zu nennen: BOYLE und HOOKE (1658), HUYGENS (1661, Teller), PAPIN (1687), SENGUERD (1675, Zweiweghahn), STURM (1675, Kegelventile), HAWKSBEE (1705), 's GRAVESANDE (1725) u. s. w.

kleinerung eines oder mehrerer Räume, welche während der Vergrößerung mit dem auszupumpenden Raume, während der Verkleinerung aber mit der freien Atmosphäre in Verbindung stehen. Der auszupumpende Raum heißt Rezipient, er ist gewöhnlich durch einen abgeschliffenen Teller und eine mit abgeschliffenem, eingefettetem Rande luftdicht auf ihn aufgesetzte Glasglocke begrenzt; durch ein in der zentralen Öffnung des Tellers mündendes Rohr, das Saugrohr, steht er in Verbindung mit dem Raume, der abwechselnd vergrößert und verkleinert wird, dem sogen. Kolbenzylinder oder Stiefel, in dem sich der Kolben luftdicht anschließend hin und her bewegt. Es sei gleich hier bemerkt, daß schon vor längerer Zeit DELEUIL[1] eine Pumpe konstruiert hat, bei der der Kolben nicht dicht anschließt, sondern eine, freilich sehr dünne, Luftschicht zwischen sich und der Zylinderwandung läßt, wodurch das Einfetten vermieden und der Kraftaufwand beim Pumpen erheblich verringert wird: bei schneller Bewegung nimmt der Kolben die Luftschicht mit, und diese wirkt somit selbst als luftdichter Verschluß, freilich nur bis zu einer gewissen Grenze. Das Spiel einer Kolbenluftpumpe ist also dies, daß während des ersten Teiles der Wirkung (Herausziehen des Kolbens) die Luft aus dem Rezipienten sich mit in den Stiefel verbreitet, während des zweiten Teiles (Hineinstoßen des Kolbens) die Luft des Stiefels in die freie Atmosphäre geschafft und zugleich die Kolbenstellung zu Beginn des ersten Teiles der Wirkung wieder hergestellt wird, so daß dasselbe Spiel von neuem beginnen kann. Die verschiedenen Formen, die der Luftpumpe gegeben worden sind, unterscheiden sich teils hinsichtlich der Art und Weise, wie die geschilderte abwechselnde Funktion eingeleitet wird, teils sind es Zusammensetzungen einfacher Formen zum Zwecke der Erleichterung der Handhabung, der Steigerung und Beschleunigung der Wirkung u. s. w. Ein wichtiger Zusatzbestandteil aller Pumpen ist schließlich das Manometer, entweder ein offenes Manometer oder ein abgekürztes Barometer (p. 1311). Es ist gewöhnlich durch eine Abzweigung vom Saugrohr mit dem Rezipienten verbunden und dient, außer zur Messung des erreichten Druckes b, also der erreichten Verdünnung b/B (wo B der Barometerstand), auch zur Prüfung der Vorfrage, ob die Pumpe dicht halte, oder ob, was sich an dem Stande des Manometers früher oder später, oft erst nach Stunden zeigt, schnell oder langsam Luft in den Rezipienten einströmt, in welchem Falle die Dichtung zu vervollkommnen ist.

Leistungsfähigkeit der Kolbenluftpumpen. Daß man mit solchen Pumpen keinen wirklich leeren Raum erzeugen kann, ist schon insofern einleuchtend, als die Wirkung eines Kolbenhubes nicht darin besteht, eine bestimmte Menge Luft zu entfernen, also die Dichte der Luft im Rezipienten um einen bestimmten Betrag zu verringern, sondern darin, sie auf einen bestimmten Bruchteil zu reduzieren. Der Rezipient habe das Volumen R, der Stiefel bei völlig herausgezogenem Kolben das Volumen S, bei völlig hineingestoßenem Kolben das Volumen null; dann hat man für das Verdünnungsverhältnis (Verhältnis der Dichte zur ursprünglichen) nach der ersten Periode $v = R/(R + S)$, und folglich nach n Perioden

$$(22) \qquad v_n = \left(\frac{R}{R+S}\right)^n = \left(\frac{1}{1+S/R}\right)^n ,$$

und dieser Ausdruck nähert sich mit wachsendem n nicht anders als asymptotisch dem Nullwerte. Es sei angegeben, daß, wenn man obige Gleichung nach n auflöst, man die theoretische Zahl von Kolbenhüben erhält, die erforderlich ist, um die Dichte v_n, also den Druck b_n bei äußerem Barometerstande B zu erreichen:

$$(23) \qquad n = \frac{\log 1/v_n}{\log(1 + S/R)} = \frac{\log B/b_n}{\log(1 + S/R)} .$$

[1] DELEUIL, C. R. **60**. 571. 1865.

Soll z. B. $b_n = 5$ mm bezw. $b_n = 1$ mm werden, so erhält man für verschiedenes Raumverhältnis von Stiefel und Rezipient folgende Periodenzahlen (nach oben abgerundet):

	$S = 3R$	$S = 2R$	$S = R$	$S = \frac{1}{2}R$	$S = \frac{1}{4}R$	$S = \frac{1}{10}R$
$b_n = 5$ mm	$n = 4$	5	8	13	23	52
$b_n = 1$ mm	5	7	10	17	30	70

In Wahrheit ist die oben gemachte Annahme, der Stiefelraum könne auf null reduziert werden, nicht erfüllbar, es bleibt immer ein kleines Volumen s, der sogen. schädliche Raum, übrig. Es wird somit nach dem ersten Kolbenhube $v_1 = (R + s)/(R + S)$, die Verdünnung also geringer als oben; die so verdünnte Luft mischt sich beim zweiten Hube mit der im schädlichen Raume beim Hineinstoßen zurückgebliebenen Luft von natürlicher Dichte und verteilt sich, so gemischt, in alle drei Räume; es wird also

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} v_2 &= \frac{\frac{R+s}{R+S} R + 1 \cdot s + 0 \cdot (S - s)}{R + S} \\ &= \frac{R+s}{R+S}\left[\frac{R+s}{R+S} + s\frac{S-s}{(R+S)(R+s)}\right] \\ &= \frac{R+s}{R+S}\left[1 - R\frac{S-s}{(R+S)(R+s)}\right] \quad ; \end{aligned}\right.$$

der letzte Ausdruck zeigt, daß eine weitere Verdünnung stattgefunden hat, der zweite Ausdruck zeigt aber, daß sie kleiner als die erste ist; so geht das fort, und schließlich findet man, daß der Wert, dem sich die Dichte asymptotisch nähert, nicht null, sondern endlich ist. Welcher Wert es ist, ergibt sich aus der Schreibweise:

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned} & v_1 = 1 - \frac{S-s}{R+S}\ , \qquad v_2 = 1 - \frac{S-s}{R+S}\left(1 + \frac{R}{R+S}\right)\ , \\ & v_\infty = 1 - \frac{S-s}{R+S}\left[1 + \frac{R}{R+S} + \left(\frac{R}{R+S}\right)^2 + \cdots\right] = \frac{s}{S} \quad ; \end{aligned}\right.$$

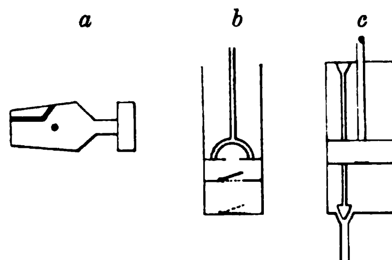
einfacher aber aus der Überlegung, daß, wenn man sich bei einem Kolbenhube den Rezipienten abgesperrt denkt, die Luft des schädlichen Raumes durch Verbreitung in den Stiefel die Dichte s/S erhält, daß also, wenn die Luft im Rezipienten diese Dichte bereits hat, keine Luft mehr aus ihm in den Stiefel treten wird, die Grenze der Verdünnung also erreicht ist. Es ist dies aber nicht, wie es oft dargestellt wird, so zu verstehen, als ob diese Grenze bei einem bestimmten Kolbenhube plötzlich erreicht würde, vielmehr zeigt das Obige ihren asymptotischen Charakter. Ist z. B. $R = S = 1$, $s = \frac{1}{10}$ (absichtlich größer gewählt, als es in der Praxis sein wird), so erhält man statt $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ .... 0 der Reihe nach die Dichten $\frac{11}{20}$, $\frac{13}{40}$, $\frac{17}{80}$, $\frac{25}{160}$ ... $\frac{1}{10}$. Einige Konstruktionen suchen diesem Übelstand wenigstens teilweise mit Erfolg abzuhelfen (s. u.). Es bleiben aber immerhin noch schädliche Einflüsse aus dieser und anderen Quellen, z. B. der mit dem Grade des Auspumpens sich steigernde Mangel an Dichte, mit der die einzelnen Teile der Pumpe schließen, die Spannung der aus dem Schmierfett entwickelten Dämpfe, in beträchtlicher Menge zurück, und es ist daher eine gewöhnliche Kolbenluftpumpe schon als recht gut zu bezeichnen, wenn sie eine Verdünnung auf $^1/_{1000}$, also auf etwa $^3/_4$ mm, und als sehr gut, wenn sie bis auf 0,1 mm Quecksilberdruck zu gehen gestattet (s. w. u.). Wegen der Theorie der Leistungsfähigkeit der

Kolbenluftpumpe, der Zahl der zur Erreichung einer bestimmten Grenze erforderlichen Hübe u. s. w. sei auf eine Notiz von AUERBACH[1] verwiesen.

Einzelheiten. Die wichtigsten Formen der Kolbenluftpumpen und besonderen Einrichtungen an ihnen sind folgende:

1. Hahnluftpumpen. Zur abwechselnden Verbindung des Stiefels mit dem Rezipienten und der freien Luft dienen zwei einfach durchbohrte Hähne oder ein doppelt durchbohrter, sogen. SENGUERDscher Hahn (Figur 436 *a*) in zwei um 90° voneinander abweichenden Stellungen; in einer dritten, aus letzterer durch Drehung um 180° sich ergebenden Stellung schließt er den Stiefel ganz ab und verbindet die Glocke mit der freien Luft, so daß man nach Beendigung der Versuche die Luft in sie wieder eintreten lassen kann; letzterem Zwecke dient häufig ein besonderer, dicht unter dem Teller angebrachter, einfacher Hahn. Die Hahnluftpumpen sind konstruktiv am einfachsten und haben die hiermit verbundenen Vorzüge.

2. Ventilluftpumpen. Hier sind die Hähne, deren fortwährendes Stellen immerhin lästig ist, durch Ventile ersetzt. Der Kolben ist durchbohrt, und die Durchbohrung durch ein nach oben (außen) sich öffnendes Ventil (Klappen- Kegel-, Federventil u. s. w.) verschlossen; ebenso sitzt ein in den Stiefel (also in derselben Richtung) sich öffnendes Ventil auf der vom Stiefel zum Saugrohr führenden Öffnung (Figur 436 *b*). Beim Herausziehen des Kolbens wird die Luft zwischen beiden Ventilen verdünnt, und folglich das Bodenventil durch den Druck der Luft in der Glocke geöffnet, das Kolbenventil durch den Druck der äußeren Luft geschlossen, die Luft aus der Glocke verbreitet sich also in den Stiefel; beim Hineinstoßen des Kolbens verhält es sich gerade umgekehrt, und die Luft aus dem Stiefel entweicht ins Freie. Der hierin liegende Gedanke, das Öffnen und Schließen der Ventile durch die Überdrucke besorgen zu lassen, stößt hinsichtlich des Bodenventils bei fortgeschrittener Verdünnung auf die praktische Schwierigkeit, daß der Überdruck im Rezipienten nicht mehr hinreicht, das Bodenventil zu heben. Man überträgt daher die Bedienung dieses Ventils dem Kolben, indem man (Figur 436 *c*) die Bodenöffnung etwas seitlich anbringt und das Ventil an einer durch den Kolben hindurchgeführten Stange befestigt, welche dieser bei seinem Auf- und Niedergange ein kleines Stück weit mitnimmt, gerade so viel, um die Öffnung abwechselnd zu öffnen und zu schließen. Neuerdings hat WORTH[2] eine Vorrichtung zum elektrischen Betriebe der Ventile angegeben.



Figur 436.

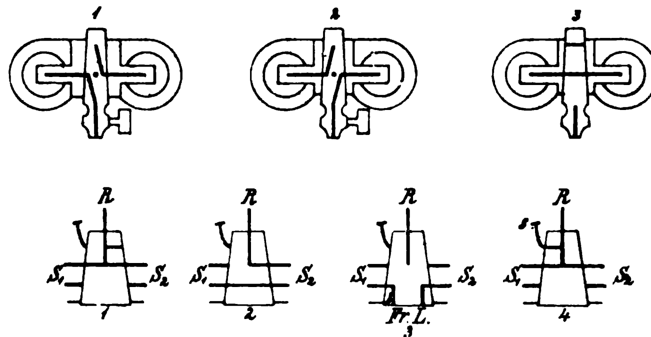
3. Doppelt wirkende Luftpumpen. Es sind hier zu unterscheiden: a) Einstiefelige.[3] Das von der Glocke kommende Rohr führt geteilt zu beiden Enden des Zylinders, und beide Hälften desselben dienen abwechselnd als Stiefel; damit, auch wenn der äußere Teil als Stiefel dient, die Luft aus dem inneren Teile entweichen könne, ist die Kolbenstange hohl, und diese Höhlung kommuniziert mit der freien Luft. b) Zweistiefelige Luftpumpen. Zwei gleiche Stiefel stehen nebeneinander, die Kolben haben gezahnte Stangen und werden mittels Zahnrad und eines zweiarmigen Hebels so bewegt, daß der eine aufsteigt, wenn der andere sich senkt und umgekehrt. Handelt es sich um eine Ventilpumpe, so führt das geteilte Saugrohr einfach zu den beiden Bodenventilen;

[1] F. AUERBACH, WIED. Ann. **41.** 364. 1890. — [2] WORTH, Ztschr. f. Instrumentenk. 1887. p. 258. — [3] Zuerst von BIANCHI mit Erfolg eingeführt; neuere Konstruktionen von REDIKER, DINGL. Journ. **237.** 330. 1880; von DELEUIL, MAX KOHL u. A.

bei Hahnpumpen muß in das ungeteilte Stück des Saugrohrs ein Hahn eingeschaltet werden, welcher abwechselnd die Verbindung mit dem einen und dem anderen Stiefel herstellt. Die doppelt wirkenden Luftpumpen haben nicht nur den Vorteil schnelleren Arbeitens, sondern sie beseitigen auch den Übelstand, den die einfach wirkenden bei fortgeschrittener Verdünnung zeigen und der darin besteht, daß zum Heben des Kolbens ein beträchtlicher Kraftaufwand zur Überwindung des äußeren Luftdrucks erforderlich ist, während hier in dieser Hinsicht zwei entgegenstehende Wirkungen einen fast völligen Ausgleich erzielen.[1]

c) Rotationspumpen. Die Kolbenstange wird durch gleichförmiges Drehen einer Kurbel auf und ab bewegt. Diese Maschinen sind am vollkommensten, weil die Handhabung am günstigsten und in Anbetracht des großen, mit der Kurbel verbundenen Schwungrades am leichtesten ist.

4. Hähne von GRASSMANN und BABINET. Diese sind vielfach durchbohrt und dienen bei zweistiefeligen Pumpen dazu, die Wirkung des schädlichen Raumes herabzumindern, indem sie bei vorgeschrittener Verdünnung gestatten, die beiden Stiefel einander unterzuordnen, d. h. durch den einen den Rezipienten, durch den anderen den schädlichen Raum des ersteren zu entleeren. Der GRASSMANNsche Hahn ist für Hahnluftpumpen bestimmt und wird anfangs nur abwechselnd in den beiden Stellungen 1 und 2 (Figur 437 *a*), später aber jedesmal auch noch in der Zwischenstellung 8 benutzt. Der BABINETsche Hahn (Figur 437 *b*)



Figur 437.

dient für Ventilluftpumpen und wird anfangs dauernd in der Stellung 1, später dauernd in der Stellung 2 benutzt, in einer dritten Stellung gestattet er bei abgeschlossener Glocke, beide Stiefel mit der freien Luft zu verbinden, in einer vierten mittels des Stiftes *s* Glocke und Stiefel nach der freien Luft zu öffnen oder von ihr abzuschließen; übrigens existiert der BABINETsche Hahn auch in anderen Konstruktionen. Durch derartige Einrichtungen wird die Leistungsfähigkeit theoretisch fast auf das halbe Quadrat der früheren gesteigert, nämlich von dem Verdünnungsverhältnis s/S (s. oben) fast auf $s^2/2S^2$.

Von anderen Einrichtungen mit ähnlicher Wirkung, die aber auch für einstiefelige Pumpen brauchbar sind, sei hier nur eine genannt: die von STAUDINGER und STÖHRER eingeführte. wo die Kolbenstange durch eine luftdichte Stopfbüchse geht und am äußeren Ende des Stiefels ein Ventil angebracht ist, das sich beim Hineinstoßen des Kolbens schließt, so daß der schädliche Raum sich nur mit verdünnter Luft füllen kann.

Endlich liegt es nahe, den Kolben mit Quecksilber zu umgeben, das dann den Abschluß des Stiefels von der Atmosphäre besorgt. Diese, von KRAVOGL

[1] Eine zweistiefelige Hahnluftpumpe mit selbsttätiger Umstellung der Hähne hat kürzlich KLEEMANN, Ztschr. f. Instrumentenk. 1882. p. 25, angegeben.

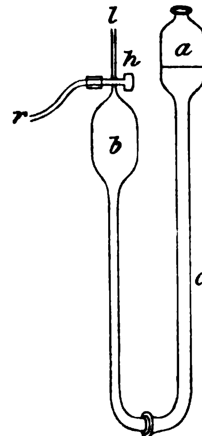
angegebene und von WALTENHOFEN[1] beschriebene Konstruktion ist zwar nicht recht in Aufnahme gekommen, hat aber historische Bedeutung wegen der Brücke, die sie zu den neueren Pumpen schlägt.

Ölluftpumpen. Einen großen Fortschritt auf dem Gebiete der Kolbenluftpumpen bedeuten die Pumpen mit Öldichtung. Es muß genügen, hier zwei derartige Typen, einen englischen, der das Prinzip zuerst anwandte, und einen deutschen, anzuführen. Jener wird durch die GERYK-Luftpumpe[2] repräsentiert. In einem zylindrischen Hohlraume, der durch eine Scheidewand mit Ventil geteilt ist, bewegt sich die Kolbenstange, die das Ventil durchsetzt, und an deren unterem Ende sich der ebenfalls mit Ventil ausgestattete Kolben befindet; letzteres bleibt von 18 mm Druck abwärts untätig. Über dem Kolben befindet sich eine über 18 mm hohe Schicht eines besonderen Öles; eine zweite Ölschicht steht über dem oberen Ventil; eine Lederliderung wird durch den Druck der Luft und des Öles dicht an die Stange bezw. den Zylinder angedrückt. Dicht über der oberen Ölschicht ist die seitliche Öffnung zum auszupumpenden Raume. Wird der Kolben hochgezogen, so hebt er das obere Ventil um 6,5 mm; die Luftmenge darüber sowie ein Teil des Öles gehen in die obere Zylinderkammer über; beim Niedergange fließt das Öl wieder in die untere Kammer zurück, und eine Feder drückt das obere Ventil wieder herab. Ein schädlicher Raum ist so gut wie gar nicht vorhanden, das Arbeiten erfordert wenig Kraft, die Maschine ist stets gebrauchsfertig. Mit einer Duplexpumpe, bei der der eine Stiefel durch den anderen ausgepumpt wird, kann man bis zu 0,0002 mm Hg kommen.

Ein anderer Typus ist die Luftpumpe mit Öldichtung und Teleskopkolben von KOHL.[3] Hier besteht der Kolben aus zwei teleskopartig ineinander verschiebbaren Teilen, dem Außenkolben und dem Innenkolben, ersterer ist mit der Stange fest verbunden. Der Kolben ist mit Öl bedeckt, und sein hohles Innere mit Öl angefüllt; gewisse Kanäle werden abwechselnd mit dem Stiefel verbunden und von ihm abgeschlossen. Beim Pumpen tritt das Öl in Strahlform in den schädlichen Raum und verdrängt etwa dort haftende Luftreste vollständig. Die Pumpe ist derart gebaut, daß kein Öl herausspritzen kann; im übrigen wird sie ein- oder zweistiefelig hergestellt, im ersteren Falle verdünnt sie bis auf 0,02, im zweiten bis auf 0,0014 mm Hg.

Die neueste Ölpumpe ist die Rotations-Ölpumpe der Siemens-Schuckertwerke; sie ist für große Fördermengen und hohes Vakuum geeignet und zeichnet sich durch geringen Energieverbrauch, Handlichkeit und Billigkeit aus.[4]

Hydrostatische oder Quecksilberluftpumpen. Eine solche zuerst von GEISSLER[5] konstruierte Luftpumpe erhält man, wenn man sich an einem Heberbarometer drei Änderungen vorgenommen denkt (Figur 438): 1. Am offenen sowohl wie am geschlossenen Ende erweitert sich die Röhre zu geräumigen Gefäßen *a* und *b*; 2. die beiden Schenkel sind nicht durch eine Glasröhre, sondern durch einen langen Kautschukschlauch *c* verbunden, so daß man das offene Gefäß *a* nach Belieben senken und heben kann; 3. das Gefäß *b* ist nicht fest verschlossen, sondern kann mittels des doppelt durchbohrten Hahnes *h* entweder mit der freien Luft *l* oder mit dem Rezipienten *r*, welcher ausgepumpt werden soll, verbunden oder gänzlich abgeschlossen werden. Während *b*



Figur 438.

[1] A. v. WALTENHOFEN, Wien. Ber. **44.** (2) 603. 1861; POGG. Ann. **117.** 606. 1862. — [2] H. HAHN-MACHENHEIMER, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **14.** 285. 1901. — Deutscher Verfertiger A. PFEIFFER in Wetzlar. — [3] MAX KOHL in Chemnitz, Prospekt von 1905. — [4] K. F. FISCHER, Physik. Ztschr. **6.** 868. 1905; Ber. d. physik. Ges. **3.** 383. 1905; Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr **19.** 73. 1906. — [5] Vgl. POGG. Ann. **117.** 610. 1862.

mit *l* verbunden ist, wird *a* so hoch gehoben, daß das — in genügender Menge eingefüllte — Quecksilber über *h* hinausreicht; wird nun *b* gänzlich abgesperrt und *a* etwa um ein Meter gesenkt, so entsteht in *b* das TORRICELLIsche Vakuum, und in dieses strömt, nachdem *b* mit *r* verbunden ist, die Luft aus dem Rezipienten; schließlich wird *b* wieder mit *l* verbunden und durch Hebung von *a* die Luft aus *b* Freie befördert. Dieses Spiel kann nun beliebig oft wiederholt werden. Die ins Quecksilberluftpumpe arbeitet zwar, da man das Volumen von *b* nicht zu groß wählen darf, langsamer als die Kolbenluftpumpen, desto langsamer, je größer der Rezipient, und sie eignet sich daher nur zur Auspumpung kleiner Räume; andererseits leistet sie aber, da sie keinen schädlichen Raum hat, vollkommener dicht hält und die beiden einzigen schädlichen Einflüsse, die Luftbläschen und die Quecksilberdämpfe, sehr gering sind (der Druck der Quecksilberdämpfe beträgt nach neueren Messungen bei 0^0 noch nicht 0,001 mm) und überdies größtenteils beseitigt werden können, weit größere Verdünnungen (s. w. u.), so daß sie für alle wissenschaftlichen und technischen Zwecke, die annähernde Vakua verlangen, z. B. Radiometer, GEISSLERsche und CROOKESsche Röhren, Glühlampen u. s. w. eine große Rolle spielt.

Verschiedene Formen der Quecksilberluftpumpe.[1] Die GEISSLERsche Pumpe hat eine überaus große Anzahl von Abänderungen, in denen zum Teil wesentliche Verbesserungen liegen, erfahren, teils zur Erhöhung, teils zur Beschleunigung der Wirkung, teils zur Vereinfachung und Herabminderung der Zerbrechlichkeit, teils endlich zum Zwecke der Reinerhaltung bezw. leichteren Reinigung; nur einige dieser Neuerungen können hier angeführt werden. Zunächst hat man die Aufstellung der Pumpe verbessert, und es hat sich namentlich die Form, die G. JOLLY[2] der Pumpe gegeben hat, allgemeine Verbreitung verschafft; der ganze Apparat ist in handlicher und geschützter Weise auf und an einem Holzstativ befestigt, und die Hebung und Senkung des Gefäßes kann mittels einer Kurbel in bequemer und gefahrloser Weise erfolgen. Statt des GEISSLERschen Hahnes haben GREINER und FRIEDRICHS[3] bei ihrer Pumpe einen anderen angebracht, der den Vorteil hat, daß seine verschiedenen Stellungen nicht, wie dort, um nur 45^0, sondern um 90 bezw. 180^0 abweichen. A. GEISSLER[4] hat die Hähne überhaupt durch Ventile, DE ROMILLY[5] durch ein Röhrensystem ersetzt. Statt das feste Gefäß oben direkt durch den Hahn in die freie Luft münden zu lassen, versieht man es jetzt meist mit einem Ansatzstück, jenseits dessen sich noch ein zweiter, einfacher Hahn befindet; es kommt also das Gefäß überhaupt nicht mehr direkt mit der Luft in Verbindung. Einige Pumpen, so diejenigen von GÖBEL und KULENKAMP[6] und die von GUGLIELMO[7] haben eine doppelte Schlauchverbindung, und ihr Spiel ist von einem eigentümlichen zyklischen Charakter.

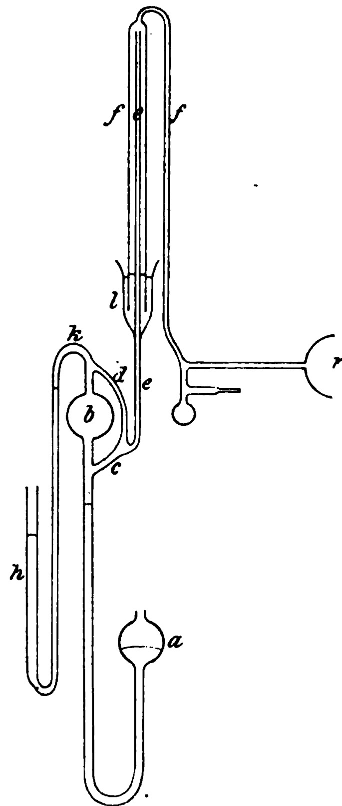
Die Pumpe von SERRAVALLE[8] hat statt eines beweglichen Gefäßes deren zwei, die abwechselnd herauf und herunter gehen und durch besonders konstruierte Dreiweghähne automatisch evakuieren. Andere Modifikationen betreffen technische, aber zum Teil sehr wichtige Einzelheiten. So hat NARR[9] die Kittungen zwischen Glas und Metall durch Schrauben ersetzt. Mit der Zeit hat man es so weit gebracht, die Pumpe inkl. der Hähne im wesentlichen ganz aus Glas herzustellen, wobei die einzelnen Teile eventuell durch Schliffe verbunden sind. Den Kautschukschlauch muß man recht dickwandig wählen und im Innern besonders

[1] Eine sehr reichhaltige Zusammenstellung bis zum Jahre 1887 gibt S. P. THOMPSON, Journ. Soc. Arts **36**. 20. 1887. — [2] G. JOLLY, Rep. d. Phys. **1**. 144. 1866. — [3] GREINER u. FRIEDRICHS, WIED. Ann. **29**. 672. 1886. — [4] ALB. GEISSLER, Ztschr. f. Opt. u. Mech. **7**. 12. 1886. — [5] DE ROMILLY, Soc. franç. de Phys. **7**. 4. 1888. — [6] GÖBEL u. KULENKAMP, Ztschr. f. Opt. u. Mech. **3**. 167. 1882. — [7] G. GUGLIELMO, Atti R. Acc. di Torino **19**. (27. Apr.) 1884. — [8] SERRAVALLE, Riv. scient.-industr. **13**. 205. 1881; **14**. 401. 1882. — [9] F. NARR, WIED. Ann. **25**. 542. 1885.

behandeln, damit er das Quecksilber trage und reinerhalte, am besten nimmt man schwarzes Kautschuk.

Während die übrigen Pumpen ihrer Form nach dem Heberbarometer entsprechen, ist die Pumpe von ROCK[1] dem Gefäßbarometer vergleichbar, es ist nämlich ein oben geschlossenes, weites Rohr von einem noch weiteren und unten geschlossenen umgeben und beide mit Quecksilber gefüllt; hebt man ersteres oder senkt man letzteres, so entsteht das TORRICELLIsche Vakuum, das mit dem Rezipienten verbunden wird u. s. w.

Von besonderer Bedeutung ist der in der TOEPLERschen Pumpe[2] dadurch gemachte Fortschritt, daß alle Hähne vermieden sind, Öffnung und Schluß der Verbindungen vielmehr durch Quecksilber, das gewissermaßen die Rolle von Ventilen spielt, bewerkstelligt wird. Die Einrichtung der Pumpe in der ihr von HAGEN[3] und zum Teil von NEESEN[4] gegebenen Form ist aus Figur 439 ersichtlich. Hebt man das Gefäß *a* genügend hoch, so tritt das Quecksilber gleichzeitig in das Gefäß *b* und in den Ast *c* mit seinen Verzweigungen *d* und *e*, und hierdurch wird *b*, das vorher oben und unten mit *e* und durch dieses mit dem Rezipienten *r* in Verbindung steht, von diesem abgeschlossen. Es wird also die Luft in *b* komprimiert und schließlich in Bläschenform durch das Barometer *h* hinausgetrieben. Ist das Quecksilber bis über die Kugel hinausgelangt, so senkt man *a* wieder, *b*, *c*, *d* und *e* werden wieder frei, und nun kann die Luft aus *r* nach *b* treten. Hierzu dient statt einer gewöhnlichen Verbindung die aus dem übermeterlangen Rohre *e*, dem an dasselbe angesetzten, mit Quecksilber gefüllten Gefäß *l* und der umgekehrten, mit ihrem weiten Schenkel über die Röhre *e* gestülpten Heberröhre *f* zusammengesetzte Einrichtung, die den Vorteil hat, ohne Schliff und Hahn jederzeit die Verbindung aufheben zu können. Treten, nach mehrfacher Wiederholung des Hebens und Senkens von *a*, keine Luftblasen mehr aus *h* heraus, so hebt man noch einmal und zwar (mit Vorsicht) so hoch, daß das Quecksilber sich durch Überfließen mit dem im Barometer vereinigt, wodurch die Luft aus dem schädlichen Raume *k* fortgeschafft wird, während das übergetretene Quecksilber nachher beim Senken automatisch wieder aus *h* in die Pumpe zurückbefördert wird. — Modifikationen der TOEPLER-HAGENschen Pumpe sind u. a. die Pumpen von KARAVODINE[5] (oberhalb *b* noch eine klein Kugel angesetzt, das Steigrohr *e* durch ein Schwimmerventil ersetzt), SUNDELL[6] (kleine Kugel über *b*, außerdem kleines U-Rohr mit Kugel zwischen *k* und *h*), T. J. SMITH[7] (Betrieb durch eine hydraulische Pumpe) und PAULI[8] (das Ventil ist tiefer gelegt und die Anordnung



Figur 439.

[1] ROCK, Ztschr. f. Opt. u. Mech. **4.** 159. 1883. — [2] A. TOEPLER, DINGL. Polyt. Journ. **163.** 426. 1862. — [3] BESSEL-HAGEN, WIED. Ann. **12.** 425. 1881. — [4] F. NEESEN, WIED. Ann. **3.** 608. 1878; **13.** 383. 1881; Ztschr. f. Instrumentenk. 1883. p. 245. — [5] KARAVODINE, Journ. de Phys. (2) **2.** 558. 1883; Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. **14.** 254. 1884. — [6] SUNDELL, Acta Soc. Scient. Fenn. **14.** 1884; **15.** 1885. — [7] T. J. SMITH, Phil. Mag. (5) **25.** 313. 1888. — [8] E. PAULI, Ztschr. f. Instrumentenk. **26.** 251. 1906. (Gefertigt vom Glasbläser Haak in Jena.)

der Arme *c*, *d*, *e* etwas verändert, so daß man jetzt den Ballon ohne Gefahr sofort vollständig mit Hg füllen kann). Auch die Pumpe von COUTTOLENC[1] ist der TOEPLERschen in mancher Beziehung ähnlich. Andere Typen sind die von MENDELEJEW und LATSCHINOW.[2]

Hydrodynamische Luftpumpen. Mit Anwendung von Quecksilber sind sie von SPRENGEL[3], mit Anwendung von Wasser von BUNSEN angegeben worden. Wenn Quecksilber aus einem Gefäß durch ein barometerhohes Fallrohr abfließt, so ist oben der Druck gleich null; verbindet man also den Rezipienten mit dem Gefäß, so wird die Luft aus dem ersteren angesaugt und mit dem Quecksilber herabgerissen. Das Fallrohr muß so eng sein, daß ein Tropfen den Querschnitt ganz ausfüllt; ein Quetschhahn und Schlauchstück dienen zum Abschließen des Quecksilbers vom Fallrohr. Eine beträchtliche Vervollkommnung hat die SPRENGELsche Pumpe durch GIMINGHAM[4] erfahren, teils durch Anwendung von drei Fallröhren, teils durch Einführung des sogen. Vakuumzapfens, der Luftfalle und anderer sinnreicher Einrichtungen, die u. a. das herabgeflossene Quecksilber in geeigneter Weise wieder zu heben gestatten; diese Pumpe hat sich bei der Herstellung der CROOKESschen Röhren und Radiometer glänzend bewährt. Andere Modifikationen rühren von MACALUSO[5], JOANNIS[6], MAXWELL und HUGHES[7], GUGLIELMO[8] u. A. her. Ferner hat HANNAY[9] für gewisse Zwecke das Quecksilber durch leicht flüssiges Metall ersetzt (50 % Bi, 25 % Sn, 25 % Pb, auch in der Hitze geringe Verdampfung). Zu erwähnen ist ferner die „intermittierende Quecksilberfall-Luftpumpe" von PRYTZ[10] (gutes Vakuum mit geringem Quecksilberverbrauch).

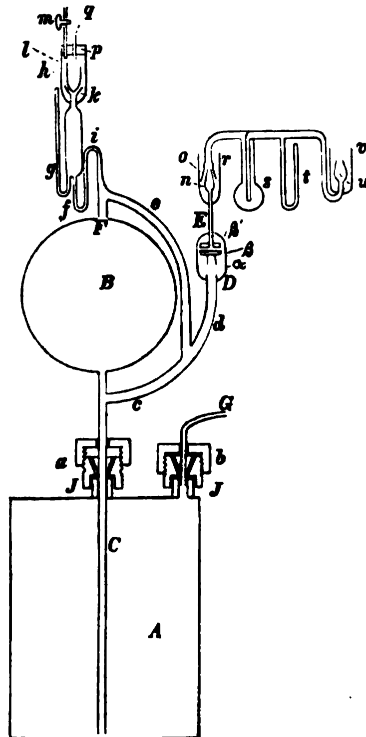
Die BUNSENsche Wasserluftpumpe[11] ist ganz analog wie die SPRENGELsche Pumpe konstruiert. Sie kann übrigens aus leicht ersichtlichen Gründen einen hohen Verdünnungsgrad nicht erzielen, ist dagegen als Apparat zur Luftverdünnung in geringem Maße, zum Durchsaugen von Luft, zum Filtrieren, Trocknen u. s. w. sehr wichtig und bequem für physikalische und chemische Laboratorien; durch Schläuche kann sie direkt mit der Wasserleitung einerseits und dem betreffenden Apparat andererseits verbunden werden. Auf zahlreiche ähnliche Apparate, wie die Wasserstrahlpumpe von ARZBERGER (s. z. B. SCHREIBER, Handb. d. barom. Höhenmess., p. 306), die Aspiratoren, Äolus, Wassertrommelgebläse, die Apparate von DE ROMILLY, LUX, ALVERGNIAT u. s. w. kann hier nicht eingegangen werden (s. a. w. u.).

Kombination von Pumpen verschiedener Systeme. Zum Zwecke der Erhöhung der Leistungsfähigkeit oder Erleichterung und Beschleunigung des Betriebes hat man vielfach Pumpen konstruiert, die Kombinationen verschiedener Pumpen bilden. Namentlich sind zu nennen: Die POGGENDORFFsche Quecksilberpumpe[12], bei der das Heben und Senken des unteren Gefäßes einer Quecksilberluftpumpe durch Anwendung einer Kolbenluftpumpe unnötig gemacht wird. Das obere Gefäß reicht nämlich mit einer Röhre luftdicht tief in das untere hinab, die Lufträume beider können abwechselnd mit einer Kolbenluftpumpe evakuiert werden; wird das obere evakuiert, so steigt das Quecksilber in ihm auf; wird dann das untere evakuiert, so sinkt es wieder herab, und das entstehende Vakuum kann man mit dem Rezipienten verbinden. Wie die POGGEN-

---

[1] COUTTOLENC, C. R. **91.** 920. 1880. — [2] D. MENDELEJEW, Journ. russ. phys. u. chem. Ges. **6.** 120. 1874. — D. LATSCHINOW, ibid. **6.** 17. 1874. — [3] H. SPRENGEL, Journ. Chem. Soc. (2) **3.** 9. 1865. — [4] GIMINGHAM, Proc. Roy. Soc. **25.** 396. 1877. — [5] D. MACALUSO, Appendice alle Mem. di Spettr. It. **8.** 3. 1879; Beibl. **4.** 516. 1880. — [6] JOANNIS, Ann. chim. phys. (6) **11.** 285. 1887. — [7] J. C. MAXWELL u. HUGHES, Ztschr. f. Instrumentenk. 1887. p. 367. — [8] G. GUGLIELMO, Atti Acc. Linc. (4) **6.** II. Sem. 153. 1890. — [9] HANNAY, Phil. Mag. (5) **13.** 229. 1882. — [10] K. PRYTZ, WIED. Ann. **42.** 191. 1891. — [11] R. BUNSEN, DINGL. Pol. Journ. **195.** 34. 1870. — [12] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **125.** 151. 1864.

DORFFsche zur GEISSLERschen, so verhält sich die NEESENsche Luftpumpe[1] zur TOEPLERschen. Im übrigen besagt die Figur 440 mehr als eine Beschreibung: nur sei bemerkt, daß β eine lose aufsitzende Scheibe ist, die durch den Druck gegen die obere Scheibe β' gepreßt wird; später wurden diese Scheiben durch ein Kugelventil ersetzt. Das Spiel der Pumpe ist folgendes: Durch das mit einer anderen Pumpe verbundene Rohr G wird die Luft in A komprimiert, das Hg steigt durch C in B hinein und schließt B gegen d, D u. s. w. ab; β wird gehoben und hindert das Hg am weiteren Steigen; auf der anderen Seite wird der Trichter h aus k herausgehoben, während der Hahn m offen ist; saugt man nun die Luft aus A heraus, so fällt das Hg erst in d, die Luft aus dem zu evakuierenden Gefäß tritt über $utsrEe$ nach B u. s. f.; bei vorgeschrittener Verdünnung bleibt in der Kapillare f, die später durch eine doppelt gebogene ersetzt wurde, eine Hg-Säule stehen, die i von B abschließt, so daß die Blasen nach i übertreten; gleichzeitig kann durch den Stand in f und g der Verdünnungsgrad bestimmt werden. Um anfangs direkt arbeiten zu können, ist i mit A durch Rohr, Hahn und Schlauch verbunden; vor dem feineren Auspumpen wird dieser Hahn geschlossen. Wegen weiterer Vervollkommnungen vergleiche man die beiden letzten der zitierten Mitteilungen.



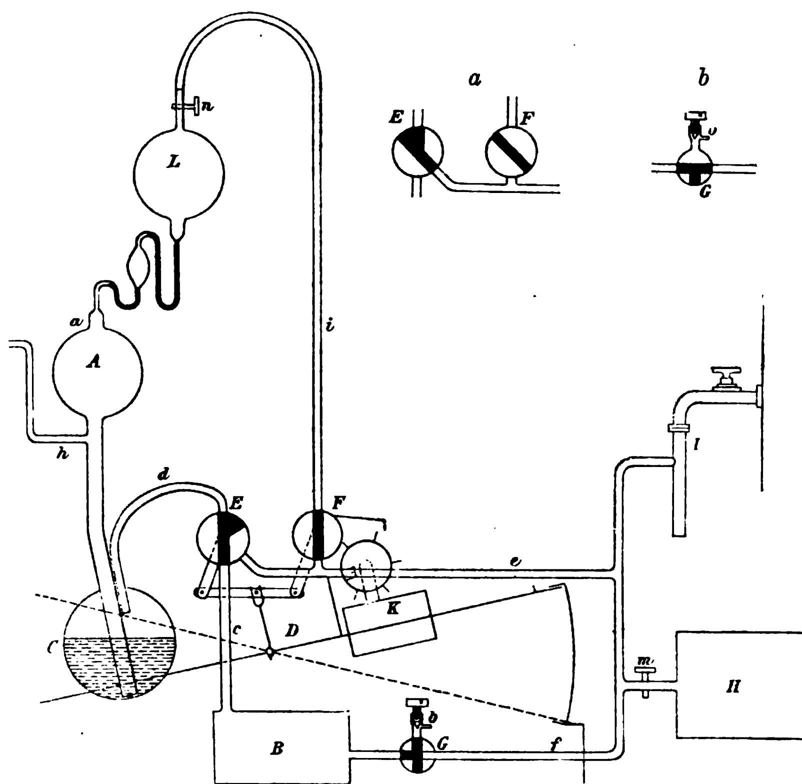
Figur 440.

Mehrere Pumpen stellen Kombinationen einer SPRENGELschen mit einer Wasserluftpumpe dar, wobei die letztere teils zur Vorarbeit, teils zum Heben des ausfließenden Quecksilbers, teils zu dessen Befreiung von Luft während der Zirkulation dient. Es sind hier u. a. die Luftpumpen von v. BABO, KAHLBAUM (s. w. u.), VERNEUIL und SANTEL[2] zu erwähnen. Um insbesondere das Mitreißen von Luft aus dem Gefäß, aus dem bei der SPRENGELschen Pumpe das Quecksilber kommt, zu verhüten, pumpt man nach ROOD[3] dieses Gefäß selbst mittels einer leistungsfähigen Pumpe geeigneter Konstruktion aus. In ähnlicher Absicht ist auch die Pumpe von BOTTOMLEY[4] konstruiert. Bei verschiedenen dieser Typen ist ferner mit Erfolg versucht, die Quecksilberdämpfe durch absorbierende Substanzen unschädlich zu machen.

Automatische Luftpumpen. Der Wunsch, die persönliche Bedienung der Luftpumpe durch selbsttätige Wirkungsweise zu ersetzen, ist begreiflicherweise zuerst für die Zwecke der Technik, namentlich der Glühlampenfabrikation, rege geworden; die Idee ist aber später auch für die Zwecke des wissenschaftlichen Laboratoriums ausgearbeitet worden und hat dort wie hier zu sehr geistvollen und erfolgreichen Typen geführt; bei der großen Zahl derselben und der unvermeidlichen Komplikation jedes einzelnen von ihnen muß es hier bei kurzen, das Wesentliche betreffenden Angaben sein Bewenden haben. Die automatischen

[1] F. NEESEN, Ztschr. f. Instrumentenk. **2.** 285. 1882; **3.** 245. 1883; **9.** 343. 1889 (frühere Mitt. in WIED. Ann. **3.** 608. 1878; **11.** 522. 1880); WIED. Ann. **58.** 415. 1896; **61.** 414. 1897. — [2] v. BABO, Ber. Freib. Ges. **2.** 1879. — M. A. VERNEUIL, Bull. soc. chim. (3) **5.** 748. 1891. — A. SANTEL, Ztschr. f. Instrumentenk. **13.** 93. 1893. — [3] O. N. ROOD, SILL. Journ. (3) **20.** 57. 1880; **22.** 90. 1881. — [4] R. BOTTOMLEY, Rep. Brit. Ass. 1886. p. 519.

Luftpumpen beruhen teils auf dem GEISSLERschen, teils auf dem SPRENGELschen Prinzip, bedienen sich aber auch im ersteren Falle einer Wasserluftpumpe meist zur Vorarbeit oder Mitwirkung; auch tritt in gewissem Sinne eine Annäherung zwischen den Prinzipien beider Typen ein; die Unterscheidung, für die NEESEN die Namen Kolben- und Tropfenluftpumpen vorgeschlagen hat, wird daher zum Teil hinfällig. Die erfolgreichste Pumpe der ersten Art ist die von RAPS[1] angegebene, von M. STUHL in Berlin angefertigte; sie existiert in zwei Arten, einer mit Druckluft und einer neueren mit atmosphärischer bezw. verdünnter Luft betriebenen; da die letztere speziell für wissenschaftliche Laboratorien geeigneter ist, möge diese abgebildet (Figur 441, schematisch, und Figur 442 ausgeführt) und



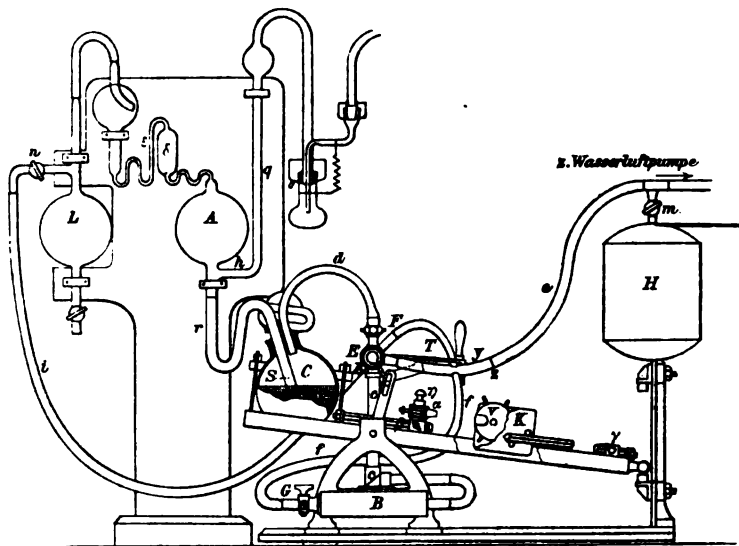
Figur 441.

kurz erläutert werden. Der mechanische Hauptteil ist eine um D drehbare Wippe, auf deren Armen einerseits das Quecksilbergefäß C, andererseits ein Gegengewicht K gelagert sind; ist in C viel Hg, so hat die Wippe die ausgezogene, ist wenig darin, die gestrichelte Lage; beim Umkippen werden zugleich die Hähne E und F umgestellt und das Stiftrad v in Aktion gebracht. Der ganze Prozeß ist nun folgender: Zum groben Auspumpen dient die Wasserluftpumpe bezw. der zum raschen Arbeiten sehr geeignete KÖRTINGsche Ejektor; er saugt einerseits durch e, F, i, L die im Hauptgefäß A enthaltene, andererseits, da der Dreiweghahn G zunächst wie in Figur 441 a steht, durch f, B, c, E, d die in C enthaltene Luft weg; das Quecksilberniveau wird hierdurch nicht ver-

---

[1] M. STUHL, Chem. Centralbl. 1891. p. 177. — A. RAPS, WIED. Ann. **43**. 624. 1891; **55**. 556. 1895.

ändert. Ist die Verdünnung hinreichend vorgeschritten, so dreht man den Hahn *G* in die Hauptstellung, so daß durch die enge Bohrung *b* atmosphärische Luft eindringen kann, und das feinere Auspumpen beginnt. Die atmosphärische Luft drückt durch *G*, *B*, *c*, *E*, *d* auf das Hg in *C* und treibt es in der Pumpe *A* hoch; die Gegenmasse *K* bekommt das Übergewicht, die Wippe kippt und verstellt die Hähne *E* und *F* in die aus Figur 441 *b* ersichtliche Lage; somit kann jetzt die Luftpumpe *I* die über *C* befindliche Luft absaugen und ein Fallen des Hg bewirken, worauf das Spiel von neuem beginnt. Bei diesem Prozeß spielt das Expansionsgefäß *B* eine wichtige Rolle. Dieses füllt sich nämlich von *b* her mit Luft von normaler Dichte, expandiert diese nach dem Umkippen der Wippe nach *C* hin und schleudert das Hg sehr rasch in die Pumpe hinauf; aber nur so lange, bis die Hg-Säule der Luft in *B* das Gleichgewicht hält, worauf das



Figur 442.

weitere Einströmen der Luft aus *b* und damit das weitere Steigen des Hg nur noch ganz langsam sich fortsetzen kann; das Volumen *B* ist nun so bemessen, daß dies dann eintritt, wenn das Hg bei *a*, dem zerbrechlichen Teile der Pumpe angelangt ist. In gleicher Weise wird auch das Herabfallen des Hg schon während des Aufsteigens vorbereitet mit Hilfe des Volumens *H* (der Vorgang ist ganz ähnlich). Durch diese Einrichtung wurde der bei der älteren Pumpe fehlende Hahn *F* erforderlich. Sind die austretenden Luftbläschen ganz klein geworden, so beginnt der dritte Teil, die allerfeinste Evakuierung, wozu die Glasteile zwischen *A* und *L* sowie das Stiftrad *v* nebst dem in seine Aussparung passenden Stifte *α* dienen. Klappt man nämlich den Hebel *T*, der bisher hochgestellt war, herunter, bis er sich gegen seinen Anschlag legt, so wird das mit sechs Stiften versehene Rad jetzt jedesmal nur um einen Zahn weiter gedreht, wenn das Gewicht herübergleitet, und es legt sich der Stift fünfmal an die Peripherie an und fällt erst beim sechsten Male in den Einschnitt ein. Da nun das Hg um so weniger hoch in der Pumpe aufsteigt, je größer das Moment des Gegengewichts ist, so wird es bei passender Justierung fünfmal in den kleinen Vorraum *δ* und erst beim sechsten Male in die Kugel getrieben; es werden also die kleinen Luftblasen in dem sehr hoch evakuierten Vorraum angesammelt, in dem sie des geringen Gegendrucks halber willig aufsteigen, und sie können dann, zu etwas

größeren Blasen vereinigt, den größeren Gegendruck nach der Kugel hin überwinden. Durch Verstellen der Anschläge β, γ, η kann man erreichen, daß das Hg bis zu den gewünschten Punkten aufsteige. Die Pumpe arbeitet sehr rasch und geht in ihrer Leistung bis nahe an die ideale Grenze eines milliontel Millimeter Hg-Druck heran.

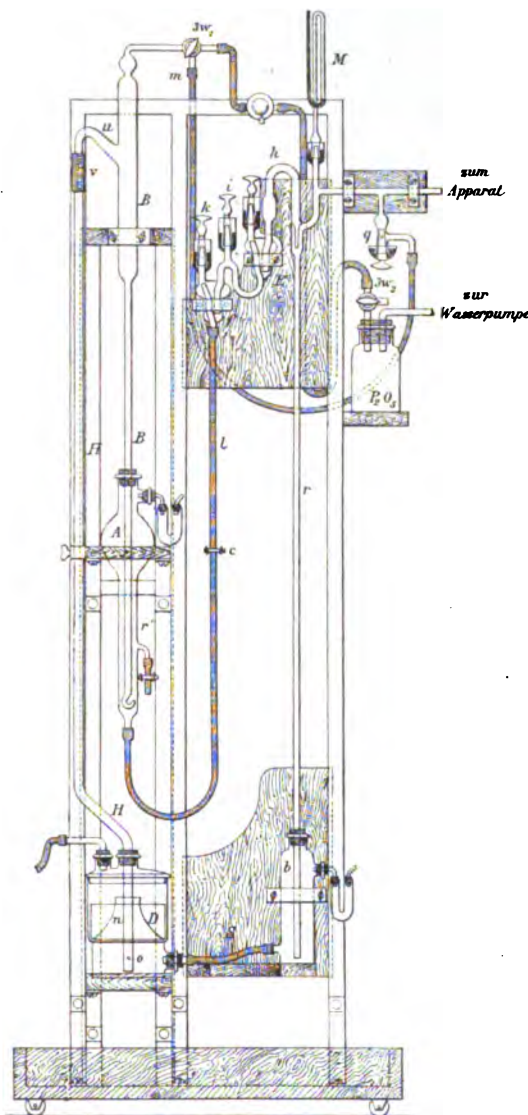
Von anderen selbsttätigen Pumpen GEISSLERschen Typus seien die von SCHULLER, MORLEY, JAUMANN, NEESEN und MILNER[1] erwähnt. Die von JAUMANN zeichnet sich durch einen eigenartigen, hahnlosen Regulator zum automatischen Betrieb sowie dadurch aus, daß nur die Hauptmasse des Hg eine hin und her gehende Bewegung ausführt, daß hingegen die kleine Hg-Menge, die durch das Fallrohr sinkt, direkt in das Reservoir der Pumpe befördert wird, also einen Kreislauf macht; die Pumpe wirkt also in dieser Hinsicht wie eine SPRENGELsche. — Bei der Pumpe von NEESEN werden statt kugeliger liegende zylindrische Rezipienten verwendet, wodurch man die Herstellung vereinfacht und an Druckhöhe gewinnt; auch erfolgt — wieder in Annäherung an den SPRENGELschen Typus — das Auspumpen gleichzeitig mit dem Ausfließen des Hg aus dem Rezipienten, also nicht stoßweise. — Später hat NEESEN noch eine doppeltwirkende Pumpe ähnlicher Art angegeben, bei der die eine Pumpe ansaugt, während die andere ausbläst und umgekehrt; die Bewegung der Hg-Massen erfolgt durch eine Vorpumpe, die Regelung des Betriebes durch einen Hahn, dessen Umstellung automatisch durch Ein- und Ausfließen von Hg in ein angehängtes Gefäß. — Bei der MILNERschen Pumpe, die sich durch geringe Größe auszeichnet, erfolgt die Steuerung des betreffenden Dreiweghahns durch Stromspulen und Eisenkerne.

An der Spitze der selbsttätigen Pumpen hydrodynamischen Charakters andererseits steht die von KAHLBAUM[2] angegebene; sie ist in Figur 443 schematisch dargestellt. Auch hier wird zunächst, bei geeigneter Stellung der Hähne q, $3\,w_1$ und c, mit der Wasserpumpe vorgearbeitet, bis deren Wirkungsgrenze erreicht ist. Nunmehr wird durch Umstellung jener Hähne die Wasserpumpe mit dem Hebungsapparat in Verbindung gebracht und die Klemme c gelöst. Das Hg strömt jetzt von A durch die Luftfänge über h nach dem 124 cm langen Fallrohre r, weiter von b durch S nach D, um sich hier anzusammeln. Von hier aus steigt es in dem Rohre H auf, und zwar nicht bloß bis zur Barometerhöhe, weil durch das kleine Löchlein o zugleich Luftbläschen von normaler Dichte einströmen, sich entsprechend der von der Wasserpumpe ausgehenden Wirkung ausdehnen und damit zugleich das Hg heben, so daß H mit einer Reihe, in lebhafter Bewegung über und nebeneinander befindlicher Säulen von abwechselnd Luft und Quecksilber gefüllt ist, die in ihrer Gesamthöhe die des Barometers weit übertreffen. Das gehobene Hg fällt durch den Stutzen in den erweiterten Teil von B und schließlich wieder nach A zurück, dieses immer von neuem füllend. Wie man sieht, findet hier kein Tropfen des Hg in das Fallrohr hinein statt, wie bei anderen SPRENGELschen Pumpen, sondern es fließt in starkem Strome hindurch, in der Minute etwa 1000 ccm; der Apparat bedarf keinerlei Wartung, und die ganze Zeit wird wirklich zum Pumpen benutzt. Unter Beachtung aller Vorsichtseinrichtungen, betreffend Trocknung u. s. w. (siehe Figur 443), gelangt man bis zu Verdünnungen von 0,000003 mm Hg und noch weiter, und zwar bei einem Volumen von 400 ccm in 30 Minuten. Zum Nachfüllen dienen die seitlichen Stutzen bei A und b, zum Entleeren der Stutzen r'

[1] A. SCHULLER, WIED. Ann. **528.** 1881 (diese scheint die älteste beschriebene zu sein). — E. W. MORLEY, SILL. Journ. (3) **47.** 439. 1894. — G. JAUMANN, Ztschr. f. Instrumentenk. **17.** 243. 1897; WIED. Ann. **61.** 204. 1897. — F. NEESEN, Ztschr. f. Instrumentenk. **19.** 147. 1899; **20.** 205. 1900; **23.** 47. 1903. — S. R. MILNER, Phil. Mag. (6) **6.** 316. 1903. —
[2] G. W. A. KAHLBAUM, WIED. Ann. **53.** 199. 1894; Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **8.** 90. 1894; **16.** 151. 1896; Ber. d. chem. Ges. **27.** 1836. 1894.

bei *A*, zur Regulierung des Arbeitsverhältnisses beider Pumpen der Präzisionshahn mit Zeiger und Teilung, der über den Luftfängen *k i h* sichtbar ist. — Zum Schluß sei bemerkt, daß KAHLBAUM für chemische Zwecke einfachere Pumpen, mit nur einem Luftfang (und eventuell für Handbetrieb) angegeben hat.

Andere selbsttätige Quecksilber-Fall-Luftpumpen sind die von SMITH (zwei entgegengesetzt kombinierte SPRENGELsche Pumpen nebst Kondensationspumpe), NEESEN, ZOTH, BOAS, FRIEDRICHS, DONLE, ZEHNDER u. A.[1] Bei der von NEESEN, die von STUHL ausgeführt wird, wirken Quecksilbertropfen beim Herabfallen in engen Röhren als Kolben, die die Luft verdrängen; da nun das Volumen zwischen zwei Tropfen größer ist als das des Tropfens selbst, arbeitet die Pumpe mit geringen Hg-Mengen. — Von M. STUHL werden übrigens auch die Pumpen mit spiraligem Fallrohr gebaut, über die man auch eine Mitteilung von BIEGON V. CZUDNOCHOWSKI vergleiche. — DONLE läßt, in Modifikation des KAHLBAUMschen Verfahrens, jede in dem Fallrohre zum unteren Sammelgefäß herabgefallene kleine Hg-Menge in ein Hubrohr eintreten, durch das mit der Wasserstrahlpumpe ein Strom trockener Luft kräftig hindurchgesaugt wird; dadurch wird die Hg-Menge in sehr kleine Tröpfchen zerrissen, die entstandene Hg-Wolke auf beträchtliche Höhe emporgesaugt und wieder in das obere Zulaufgefäß geschleudert; man erreicht hierdurch besonders große Hubhöhen. — Die Pumpe von ZEHNDER ist durch Vereinfachungen aus der von KAHLBAUM in der Absicht abgeleitet worden, jeden im Glasblasen einigermaßen Geübten zur selbständigen Herstellung zu befähigen, und zwar wird ein ganz einfacher und ein etwas kom-

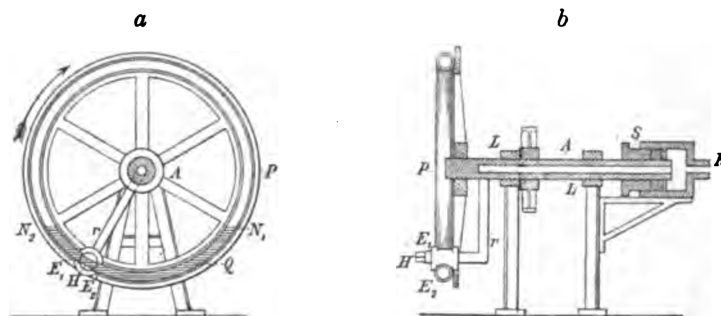


Figur 443.

[1] F. J. SMITH, Phil. Mag. (5) **34.** 115. 1892. — F. NEESEN, Ztschr. f. Instrumentenk. **14.** 125. 1894. — O. ZOTH, ibid. **16.** 65. 1896. — H. BOAS, ibid. **16.** 146. 1896. — F. FRIEDRICHS, WIED. Ann. **62.** 383. 1897. — W. B. v. CZUDROCHOWSKI, Verh. phys. Ges. **4.** 87. 1906. — W. DONLE, Ztschr. f. Instrumentenk. **20.** 78. 1900; Ann. d. Phys. **10.** 313. 1903. — L. ZEHNDER, Ann. d. Phys. **10.** 623. 1903.

plizierterer Typus angegeben; die Anfertigung der Schliffstücke u. s. w. wird sehr eingehend beschrieben und durch Einzelfiguren erläutert.

Rotationsluftpumpen. Schließlich ist ein eigenartiger Typus zu skizzieren, der zuerst von SCHULZE-BERGE unter dem Namen Rotationsluftpumpe ersonnen worden ist, und zu dem dann FLORIO und KAUFMANN[1] neue individuelle Konstruktionen geliefert haben; sie vereinigen gewissermaßen die Vorteile der mechanischen und der Quecksilberluftpumpen. Das Prinzip, das den verschiedenen, von SCHULZE-BERGE gebauten Pumpen gemeinsam ist, ist folgendes: Als Pumpgefäß dient ein gekrümmtes, in sich selbst zurückkehrendes, um eine feste Achse drehbares Rohr; ein Hg-Kolben, der dabei sein Inneres durchläuft, bewirkt einerseits die Erzeugung des Vakuums und andererseits die Entfernung der evakuierten Luft, während die Verbindung des Pumpgefäßes mit dem Rezipienten und der Atmosphäre durch Hähne oder Ventile erfolgt. Am einfachsten ist das Spiel der ringförmigen Hahnluftpumpe (Figur 444): Die Achse A ist hohl und einer-

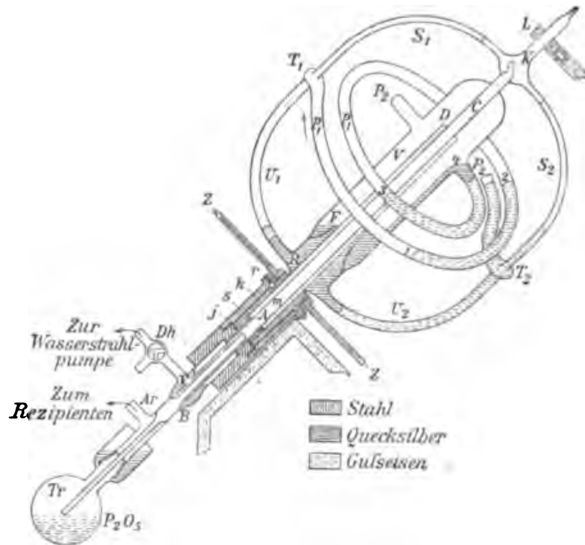


Figur 444.

seits verschlossen, andererseits bei R mit dem Rezipienten verbunden. H ist ein Dreiweghahn; in der ersten Stellung erlaubt er dem Hg freien Durchgang, in der zweiten verhindert er jede Verbindung zwischen den Teilen des Ringes P und dem Rohre r, durch das die Peripherie mit der Achse verbunden ist, sowie mit der Atmosphäre; in der dritten verbindet er das Ende E_1 des Ringes mit der Atmosphäre und das Ende E_2 mit dem Rohre r und der hohlen Achse. Der Ring wird gedreht, bis alles Hg durch den Hahn getreten ist, sodann wird er in die zweite Stellung gebracht und die Hg-Säule folgt seiner Aufwärtsbewegung so lange, bis der Niveauunterschied ihrer Enden dem Atmosphärendruck entspricht; in der dritten Stelluug schließlich strömt Luft aus dem Rezipienten durch die Achse in den Ring, und gleichzeitig wird die über N_1 befindliche Luft ins Freie getrieben; hat der Hahn das Niveau N_1 erreicht, so wird er wieder in die erste Stellung gebracht, und das Spiel beginnt von neuem. Ein zweites Modell, das mit derselben Hg-Menge ein weit größeres Volumen auszupumpen erlaubt, ist die spiralige Hahnluftpumpe, bei der der Ring durch eine doppelte, in sich zurückkehrende Spirale ersetzt ist. Zu erwähnen sind ferner die ringförmige Ventilpumpe und die schrägliegende Pumpe. Am meisten bewährt hat sich aber die Doppelringpumpe, die als Pumpgefäß zwei konzentrische Ringe enthält, die von der Rezipientenluft nacheinander durchlaufen werden; die besondere Anordnung bringt es dann zuwege, daß die Luft allmählich in ein immer vorzüglicheres Vakuum tritt.

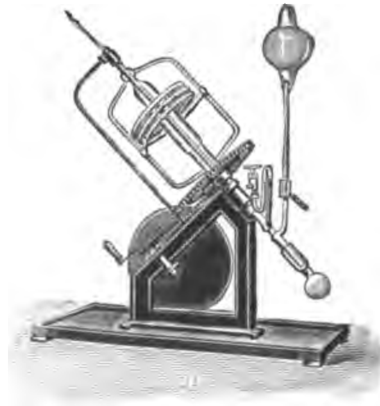
[1] F. u. H. SCHULZE-BERGE, WIED. Ann. **50.** 372. 1893. — F. FLORIO, Phys. Ztschr. **5.** 462. 1904. — W. KAUFMANN, Ztschr. f. Instrumentenk. **25.** 129. 1905. — P. H. EYKMAN, Ann. d. Phys. **19.** 645. 1906. — Eine andere, gewissermaßen als umgekehrte Gasuhr wirkende Rotationspumpe ist die von W. GAEDE, Phys. Ztschr. **6.** 758. 1905.

An die letztere Form knüpft die Pumpe von KAUFMANN ersichtlich an. Sie ist in Figur 445 schematisch dargestellt, von den beiden Spiralen P_1 und P_2 ist die letztere der Deutlichkeit halber in ihrem mittleren Teile weggelassen. Es wird zunächst mit einer Wasserpumpe bis auf 2 cm vorgepumpt, dann wird mit



Figur 445.

etwa 20, später nur noch mit etwa 10 Touren gedreht; gelangt nun das Rohr U_1 nach unten, so steigt das Hg im Rohre auf und sperrt, zum Punkte T_1 gelangend, die Spirale vom Saugrohre S_1 ab; beim weiteren Drehen treibt dann das Hg die Luft in der Spirale vor sich her in den Raum V, das Vorvakuum, hinein. Wenn sich der Punkt T_1 dann wieder über das Hg-Niveau erhoben hat, befindet sich in P_1 eine Hg-Säule, die etwa eine halbe Spiralwindung ausfüllt; die vordere Fläche 2 dieser Säule treibt dann die bereits abgesperrte Luft weiter, die Rückfläche 1 saugt weitere Luft aus dem Saugrohr S_1 nach, bis sich bei weiterem Drehen die Verbindung bei T wieder schließt. Bei weiterem Drehen gelangt die Hg-Säule schließlich an das innere Ende der Spirale bei 4 und läuft dort in das Reservoir R aus. Sowie es ganz ausgelaufen ist, strömt zunächst Luft aus dem Vorvakuum V in die Spirale zurück, gelangt aber nur bis zum Punkte 2 der nächsten Hg-Säule und wird von dieser, zusammen mit der abgesperrt gewesenen Luft, ausgetrieben. Wie man sieht, braucht hier das absperrende Hg-Ventil nicht durch den Luftdruck ausgetrieben zu werden, sondern läuft von selbst aus. Einige bei dem Prozeß auftretende Übelstände werden durch besondere Nebenteile beseitigt. Da es nicht angängig ist, das Vakuumgefäß mitrotieren zu lassen, ist dieses von oben nach unten in den festen Teil des Apparats montiert. Die Verbindung wird durch einen eigenartigen, mit Hg abgedichteten Stahlschliff her-



Figur 445a.

gestellt, der sich wider anfängliches Erwarten ausgezeichnet bewährt hat. Die Pumpe arbeitet schnell und weitgehend, verbraucht nur äußerst geringe Hg-Mengen, nimmt einen sehr bescheidenen Raum ein, kann keinerlei Schaden nehmen und läßt sich — nach Lösung von der Wasserpumpe — leicht transportieren. Zum weiteren Schutze hat EYKMAN zwei Ventile mit beschränkter Beweglichkeit zu beiden Seiten der Pumpe angebracht.

Vergleichung von Luftpumpen verschiedener Systeme. Es liegt nahe, die Leistungsfähigkeit der zahlreichen Typen von Luftpumpen miteinander zu vergleichen, und das ist auch sehr oft geschehen; namentlich existiert eine ausgedehnte Literatur[1] über die automatischen Pumpen beider Gattungen, und die Diskussion ist zum Teil sehr lebhaft geworden. Indessen ist zu bedenken, wie schwierig eine einwandfreie, zahlenmäßige Vergleichung ist, da es auf die Einzelheiten der Konstruktion und die Methodik der Benutzung sehr wesentlich ankommt, und da es absolut zuverlässige Messer kleinster Drucke bezw. Dichten nicht gibt. Hauptsächlich aber ist zu bedenken, daß es sich hier um eine zusammengesetzte Frage handelt, die sich nicht einfach mit ja oder nein beantworten läßt. Denn es sind die Teilfragen zu unterscheiden: Welche Pumpe geht am weitesten in der Verdünnung? Welche arbeitet am raschesten? Welche arbeitet am ökonomischsten? Welche ist für die Entleerung großer, und welche für die kleiner Räume geeigneter? Welche ist am zuverlässigsten, welche am heikelsten? Welche nimmt den kleinsten Raum ein? Welche hält am längsten dicht? Dazu kommen noch viele andere Fragen, und alle diese sind miteinander verkettet. So genüge es denn, die folgende Tabelle für die Verdünnungsgrenzen aufzustellen,

Pumpe	Milliontel Atmosphären	mm
Wasserluftpumpe	14000	10
DELEUILsche Kolbenpumpe	7000	5
Gewöhnliche Kolbenpumpe	1200	1
Kolbenluftpumpe, mit Ventilen und BABINETschem Hahn	500	0,4
Hahnluftpumpe mit GRASSMANNschem Hahn	300	0,2
Vollkommenste Kolbenluftpumpe	150	0,1
Ältere GEISSLERsche Pumpe	145	0,1
KRAVOGLs Kolben-Quecksilberpumpe	50	0,04
Neuere GEISSLERsche Pumpe	12	0,01
SPRENGELsche Luftpumpe	1	0,0008
Kolbenpumpe mit Öldichtung	0,25	0,0002
SPRENGEL-GIMINGHAMsche Pumpe	0,06	0,000045
TOEPLER-HAGENsche Pumpe	0,015	0,000012
SPRENGEL-ROODsche Pumpe	0,005	0,000004
Automatische Pumpe von RAPS	0,004	0,000003
Automatische Pumpe von KAHLBAUM	0,003	0,000002
Äußerste Grenze unter günstigsten Umständen	0,001	0,000001

mit der nach dem Gesagten selbstverständlichen Bemerkung, daß die Zahlen nur ungefähre Bedeutung und auch diese nur für bestimmte Exemplare und unter bestimmten Verhältnissen haben.

Schließlich kann man die Leistung der Luftpumpen noch vom Standpunkte der Molekulartheorie betrachten, d. h. die Frage aufwerfen, wieweit bei der äußersten erreichbaren Verdünnung die in einem endlichen — etwa einem noch mit bloßem Auge oder mit künstlichen Hilfsmitteln sichtbaren — Raume vorhandene Anzahl von Molekeln, die im normalen Zustand bekanntlich ungeheuer groß ist, herabgemindert ist. Da nun nach der kinetischen Gastheorie

[1] F. NEESEN, Ztschr. f. Instrumententk. **15**. 273. 1895; Verh. phys. Ges. Berl. **14**. 52. 1895; Ann. d. Phys. **7**. 693. 1902. — G. W. A. KAHLBAUM, Ann. d. Phys. **6**. 592. 1901; **8**. 466. 1902. — W. DONLE, ibid. **10**. 313. 1903.

in 1 cmm Luft sich etwa 20 000 Billionen Molekeln befinden, erhält man für den Raum von $(0,05\ mm)^3$, den man etwa noch mit bloßem Auge sehen kann, bei einer 500 millionenfachen Verdünnung immer noch 5000 Molekeln; anders unter dem Mikroskop, wo man 1 cbμ, d. h. den Raum $(0,001\ mm)^3$ noch gut unterscheiden kann: auf 25 solche Räume entfällt bei obiger Verdünnung erst im Durchschnitt 1 Molekel.

Indirekte Methoden. In neuester Zeit hat DEWAR im Verlauf seiner Arbeiten bei sehr tiefen Temperaturen — Temperatur der flüssigen Luft — die Beobachtung gemacht, daß Gase, und so auch Luft, von Holzkohle äußerst heftig und vollständig absorbiert werden. Dies haben Lord BLYTHWOOD und ALLEN einerseits, CLAUDE und LÉVY andererseits zur Ausarbeitung von Evakuierungsmethoden benutzt. Auch hier empfiehlt es sich, mit einer Wasserstrahlpumpe bis auf etwa 2 mm Hg-Druck vorzuarbeiten, und zwar gleichzeitig den Rezipienten und den Raum, der die Kohle enthält; man kommt dann mit weit geringeren Mengen Kohle und flüssiger Luft aus.[1]

Eine andere Idee besteht darin, die nach der Vorarbeit noch vorhandene Luft durch mehrmalige Füllung mit Kohlendioxyd und jedesmalige Auspumpung bis auf etwa 2 cm zu verdrängen und schließlich das fast luftfreie Kohlendioxyd rasch durch 50 prozentige Kalilauge, den Wasserdampf aber durch Abkühlung der Lauge mit Gefriermischung zu entfernen. Man vergleiche zu diesem Verfahren, das übrigens im Prinzip nicht neu ist, eine Abhandlung von KRAFFT.[2]

Experimente unter der Luftpumpe. Die Luftpumpe ist zunächst zur Demonstration zahlreicher, von der Luft, ihrer Dichte, ihrem Drucke, ihrem Sauerstoffgehalt u. s. w. abhängiger Erscheinungen geeignet. Die Betrachtung dieser Erscheinungen erfolgt sachgemäß am besten an den betreffenden Stellen; es seien hier aber wenigstens einige der wichtigeren genannt. Magdeburger Halbkugeln. Die originalen, von GUERICKE 1654 in Regensburg demonstrierten, bildeten eine Hohlkugel von 70 cm Durchmesser und ließen sich erst durch je zwölf nach beiden Seiten ziehende Pferde trennen, und auch die weit kleineren, jetzt meist üblichen, bieten der Trennung durch zwei Menschen erhebliche Schwierigkeiten dar. Hängt man die ausgepumpte Kugel auf und Gewichte an sie, bis die untere Halbkugel losreißt, so kann man den Luftdruck bestimmen und mit dem aus der Oberfläche der Kugel berechneten vergleichen. — Gewichtsverlust der Körper in Luft (s. oben p. 1287). — Zerdrückung einer Membran oder einer Glasscheibe durch einseitigen Luftdruck. — Quecksilberregen (Durchpressung von Quecksilber durch Holz unter einseitigem Luftdruck). — Aufblähung eines Luftballons. — Anschwellung von Seifenschaum. — Der Heber (s. u.) hört auf zu fließen; der Heronsball (s. u.) fängt an zu springen. — Gleich schnelles Fallen aller Körper im leeren Raume (p. 361). — Lange Dauer der Kreiselbewegung (bis zu 3 Stunden). — Ein in Schwung gesetztes Flügelrädchen dreht sich in der Luft sehr viel länger, wenn die Flügelebenen in der Drehungsebene, als wenn sie senkrecht dazu stehen; unter der Luftpumpe dauert die Drehung in beiden Fällen gleich lange. — Aus Selterwasser, Bier u. s. w. entweicht die Kohlensäure mit Aufschäumen. — Laues Wasser siedet. — Kühles Wasser, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, verdunstet so rasch, daß es weit über 0^0 gefriert. — Der Schall einer Glocke wird mit zunehmender Luftverdünnung immer schwächer und zuletzt unhörbar. — Die Verbrennung hört sofort auf u. s. w.

Von größter Bedeutung aber sind die Luftpumpen in der modernen Wissenschaft und Technik geworden. Es sei nur auf die Herstellung der GEISSLERschen,

[1] J. DEWAR, C. R. **139.** 261. 1904. — G. CLAUDE u. J. LÉVY, ibid. **142.** 876. 1906. — Lord BLYTHWOOD u. H. S. ALLEN, Phil. Mag. (6) **10.** 497. 1905. — [2] F. KRAFFT, Chem. Ber. **37.** 95. 1904.

HITTORFFschen, CROOKESschen und Röntgenröhren, sowie auf die Fabrikation der elektrischen Glühlampen hingewiesen.

Kompressionspumpen. Die einfachste Methode, um stark komprimierte Gase zu erhalten, ist jedenfalls die, sie von vornherein in beschränktem Raume in großer Menge sich aus den sie entwickelnden Substanzen bilden zu lassen. Derartige Apparate, unter denen der von THILORIER der bekannteste ist, müssen aber sehr widerstandsfähig gearbeitet sein und mit größter Vorsicht gehandhabt werden — eine Bemerkung, die übrigens mehr oder weniger auch für die folgenden Apparate gilt. Ein anderer, in gewissen Fällen geeigneter und neuerdings viel benutzter Apparat ist das bereits besprochene Piezometer (p. 924). Ferner sind, was ohne weiteres einleuchtet, die Hahnluftpumpen, wenn man nur die Hähne jedesmal umgekehrt stellt, als Kompressionspumpen zu gebrauchen. Bei den Ventilpumpen ist dies nicht der Fall, es muß vielmehr hier die konstruktive Änderung getroffen werden, daß alle Ventile sich in entgegengesetztem Sinne wie dort öffnen. Außerdem ist ganz allgemein zu bemerken, daß, dem Zwecke der Verdichtung entsprechend, Kompressionspumpen, die nur als solche dienen sollen, im einzelnen anders gebaut werden müssen, als Luftpumpen, wenn sie bequem und leistungsfähig sein sollen. Als Rezipient ist ein starkwandiges Gefäß zu wählen, das den höchsten zu erreichenden Druck noch gut auszuhalten imstande ist, nicht nur, ohne zu zerspringen, sondern auch ohne wesentlich deformiert zu werden (was freilich für die größten, in neuester Zeit erzielten Drucke kaum noch möglich ist); wählt man zu Demonstrationszwecken Teller und Glocke, so genügt es nicht, letztere aufzusetzen und mit Fett zu dichten, sondern sie muß fest, am besten zwischen zwei Platten, eingeschraubt sein, überdies aber hinreichende Wandstärke haben. Der Stiefel muß von geringem Querschnitt sein, da die zu überwindende Druckdifferenz, die bei Luftpumpen höchstens 1 Atm. beträgt, hier sehr viel größer wird und somit das Einstoßen des Kolbens nach den ersten Zügen einen großen und immer wachsenden Kraftaufwand erfordert; da nun andererseits, im Interesse raschen Wirkens, der Stiefel auch hier nicht klein im Vergleich mit dem Rezipienten sein darf, so muß man ihn möglichst lang wählen. Im übrigen gilt alles bei den Kolbenluftpumpen Gesagte hier in umgekehrter Weise, betreffend den schädlichen Raum, die Überdrucke, die Grenze der Verdichtung, die Zahl und Wirkungsweise der Stiefel u. s. w.; nur haben sich zweistiefelige Kompressionspumpen bisher, wie es scheint, nicht sonderlich bewährt.

Kleine Kompressionspumpen bestehen aus starkwandigen Eisen- oder Messingröhren und haben entweder am Boden einen Hahn zur Verbindung bezw. Trennung von Stiefel und Rezipient und in der Nähe des anderen Endes eine Öffnung ins Freie; oder sie haben am Boden zwei Ventile, deren eines, mit der freien Luft oder dem, das zu komprimierende Gas enthaltenden Reservoir verbunden, nach oben, deren anderes, mit dem Rezipienten kommunizierendes, nach unten aufgeht; sie werden mit der Hand hin und her gesteuert. Größere Pumpen sind mit Schubstange, Kurbel und Schwungrad versehen und können eventuell auch mechanisch betrieben werden; bei den technischen Zwecken dienenden ist für eine praktische Verbindung mit dem Rezipienten derart, daß derselbe sich leicht lösen und sicher versenden läßt, durch verschiedene Einrichtungen gesorgt worden. Einer der bekanntesten unter den älteren Apparaten ist die Kompressionsmaschine von NATTERER, neuerdings von STÜCKRATH[1] vervollkommnet. Unter den neueren ist diejenige von CAILLETET[2] hervorzuheben; der schädliche Raum ist hier dadurch vermieden, daß der Kolben mit einer ziemlich beträchtlichen Quecksilberschicht bedeckt ist, wodurch zugleich ein besonders guter Verschluß erzielt wird; nur muß man statt der gewöhnlichen Schmierfette des

[1] STÜCKRATH, Ztschr. f. Instrumentenk. 1882. p. 238. — [2] L. CAILLETET, C. R. 94. 623. 1882.

Quecksilbers halber Vaseline anwenden. Die Leistungsfähigkeit dieser Maschine erstreckt sich bis zu 200 Atmosphären.

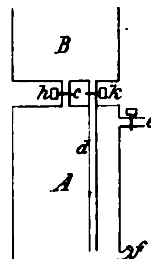
Die meisten Kompressionspumpen finden nicht nur zur Erzeugung stark komprimierter Gase, sondern und ganz besonders auch zu ihrer Verflüssigung Anwendung und heißen dann auch Kondensationspumpen; in großem Maßstabe wird namentlich flüssige Kohlensäure fabriziert. Für die verschiedenen Gase sind zur Verflüssigung sehr verschiedene Drucke erforderlich, z. B. für schwefelige Säure 1,5, für Ammoniak 4,4, für Schwefelwasserstoff 10, für Kohlensäure 37 Atmosphären. Diese Zahlen gelten überdies nur für die Temperatur von 0°, für andere Temperaturen gelten andere Zahlen, und oberhalb einer gewissen, für jedes Gas verschiedenen Temperatur bringt kein noch so großer Druck die Kondensation hervor; liegt jene Temperatur wie bei Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff u. s. w. sehr tief, so muß man zum Zwecke der Kondensation gleichzeitig hohe Drucke und tiefe Temperaturen wirken lassen; die Unterlassung des letzteren hat bis in die neueste Zeit zu der Annahme geführt, daß diese Gase nicht kondensierbar seien. Das weitere gehört, wie man sieht, in die Wärmelehre.

5. Andere aeromechanische Apparate und Maschinen.

Von den aerostatischen oder auch sogen. pneumatischen Apparaten und Maschinen, die also ihrer Grundlage oder ihrem Zwecke nach mit dem Gleichgewicht, dem Drucke und der Bewegung der Gase zu tun haben, hönnen hier nur einige wenige und auch diese nur ganz kurz angeführt werden.

Mariottesche Flasche. Sie besteht aus einer größerenteils mit einer Flüssigkeit gefüllten Flasche. Am Boden hat sie eine seitliche Ausflußöffnung, in die Öffnung am Halse ist luftdicht eine Röhre eingesetzt, die ein Stück weit in die Flüssigkeit hineinragt. Fließt diese aus, so sinkt zwar ihr Niveau im Gefäß allmählich, in die Röhre wird aber die äußere Luft bis ans Ende hineingedrückt, steigt in Blasen in die Flasche auf, und der die Ausflußgeschwindigkeit bestimmende Druck ist stets der von der Säule vom Ende der Röhre bis zum Ausflußniveau herrührende; er, also auch die Ausflußgeschwindigkeit, ist daher konstant, und dieser konstante Wert kann durch Stellung der Röhre größer oder kleiner gewählt werden. Diese und ähnliche Einrichtungen werden überall da, wo Druck und Geschwindigkeit während einiger Zeit konstant erhalten werden sollen, in den Kreis der Versuchsapparate geeignet eingeschaltet.

Gasometer. Die großen, in der Praxis dienenden Gasometer wirken ganz analog wie die MARIOTTEsche Flasche, nur die Form und Bestimmung sind andere. In einen oben offenen Zylinder taucht eine zylindrische Glocke; auch hier würde das im Zylinder enthaltene Wasser konstant ausfließen. Statt dessen führen durch das Wasser in die Glocke hinein zwei Röhren, eine zum Füllen mit Gas, die andere zur Fortleitung desselben; je nach dem Gasinhalt steht die Glocke höher oder tiefer, und ihr Gewicht drückt das Gas zusammen. Auch im kleinen werden derartige Gasometer hergestellt und benutzt; üblicher ist aber ein etwas anders konstruierter Apparat. Auf den Deckel eines hohen Zylinders *A* (Figur 446) ist mittels Stäben ein zweiter, kürzerer, oben offener, *B*, aufgesetzt; von ihm ragt eine Röhre *c* bis an das untere Gefäß, eine zweite *d* bis fast an seinen Boden; sie können durch die Hähne *h* und *k* verschlossen werden; das Gefäß *A* hat oben die Hahnöffnung *e*, unten die nach oben gerichtete Pfropfenöffnung *f*. Bei geschlossenem *f*, offenem *e*, *h* und *k* füllt man durch *B* Wasser ein, bis *A* gefüllt ist. Nun schließt man *h* und *k*, füllt *B*



Figur 446.

mit Wasser, und leitet bei *f* das Gas durch ein gebogenes Rohr ein, das dem verdrängten Wasser nebenher auszufließen gestattet. Nun schließt man *f*, öffnet *k*, das aus *B* heruuterfließende Wasser komprimiert das Gas, und man kann es mit dem gewünschten Drucke bei *c* ausfließen lassen oder durch *h* in ein über *B* gestülptes Gefäß füllen.

Druckregulatoren. Zur möglichst exakten Konstanterhaltung des Druckes sind noch zahlreiche andere Apparate konstruiert worden, die zum Teil auch mit den obigen oder untereinander kombiniert werden.

Pneumatische Wanne. Wenn man ein Gas aus dem Apparat, in dem man es entwickelt hat, in ein mit Luft gefülltes Gefäß treten läßt, so erhält man es nicht rein, sondern mit Luft gemischt. Man füllt daher eine offene Wanne und ein Gefäß mit kleiner Öffnung, z. B. eine einseitig offene Röhre mit der sogen. Sperrflüssigkeit (Quecksilber, Wasser u. s. w.), taucht die Röhre, sie mit dem Finger verschließend, in die Wanne, nimmt den Finger fort und führt mittels gebogener Röhre das Gas in das obere Gefäß in Bläschenform und unter allmählicher Verdrängung der Flüssigkeit ein; Bedingung ist, daß der Druck im Entwickelungsapparat größer ist als der der emporragenden Sperrflüssigkeitssäule.

Heber. Der einfachste dieser zur Entnahme von Flüssigkeiten aus Gefäßen bezw. Entleerung derselben dienenden Klasse von Apparaten ist der Stechheber, ein oben und unten offenes und enges, in der Mitte erweitertes Gefäß, das man in die Flüssigkeit taucht, und, es oben mit dem Finger verschließend, wieder heraushebt; die Flüssigkeit kann dann unten nicht ausfließen. Wichtiger ist der Saugheber, auch schlechtweg Heber genannt. Es ist eine aus zwei ungleichen Schenkeln bestehende, gebogene Röhre, die mit dem kürzeren Schenkel in die Flüssigkeit getaucht und an dem Ende des längeren angesaugt wird; falls und so lange dies Ende tiefer steht als das Niveau der Flüssigkeit, fließt dieselbe aus; Bedingung ist, daß die höchste Stelle, also die Biegung des Hebers, nicht höher über dem Flüssigkeitsspiegel liege, als die Höhe der dem Luftdruck entsprechenden Säule der betreffenden Flüssigkeit, also bei Quecksilber höchstens 750 mm, bei Wasser höchstens 10 m. Um das Ansaugen zu ersparen, bringt man kurz über dem Saugende ein nach oben gehendes, in der Mitte kugelig erweitertes Glasrohr an, an dessen Ende man dann bequemer und gefahrloser saugen kann (Giftheber). Bei leichtflüssigen Flüssigkeiten setzt man dieses Rohr nicht einfach an, sondern läßt es in den an dieser Stelle erweiterten Schenkel mit einer offenen Spitze hineinragen; man braucht dann am oberen Ende des Ansatzrohres nur zu blasen und bekommt keine Dämpfe in den Mund. Beim französischen Heber, der auch andere Namen hat, ist der Übelstand, daß der Heber beim Herausheben nach beendigter Tätigkeit ausläuft, durch Umbiegen der Enden nach oben bezw. beim äußeren Ende nach oben und wieder nach unten, beseitigt. Einen Heber mit doppelt **U**-förmigem langen Ende empfiehlt REBENSTORFF.[1]

Heronsball. Ein zum Teil mit Wasser gefülltes Gefäß mit luftdicht eingesetzter Röhre, aus der bei Erhöhung des inneren oder Herabminderung des äußeren Luftdrucks das Wasser als Strahl emporspritzt. Die Verdünnung der äußeren Luft findet statt, wenn man den Heronsball unter die Luftpumpe bringt. Die Kompression der inneren Luft kann auf verschiedene Weise erfolgen: beim Heronsbrunnen z. B. erfolgt sie durch den Druck einer Wassersäule.

Andere Apparate dieser Art sind die Taucherglocke, die Waschflasche, die Spritzflasche, die bekannte Öllampe, das verschlossene Tintenfaß, die Siphonflasche, der Zauberbecher, der intermittierende Brunnen, die verschiedenen Aspiratoren, der Äolus u. s. w. Vom Cartesianischen Taucher ist schon p. 907 die Rede gewesen; hinzugefügt sei, daß ihm REBENSTORFF ver-

[1] H. REBENSTORFF, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **15**. 90. 1902.

schiedene neue Formen gegeben hat, so daß man ihm z. B. durch die Art des Eintauchens verschiedene Luftfüllung geben und zahlreiche Demonstrationsversuche mit ihm anstellen kann. — Von der Anwendung, die GUGLIELMO von dem Apparat zur Bestimmung des Luftdruckes gemacht hat, ist schon Notiz genommen worden.[1]

Gebläse. Das einfachste ist der gewöhnliche Blasebalg, dessen Beschreibung sich erübrigt. Der einfache Blasebalg gibt nur einen intermittierenden Luftstrom, nämlich nur beim Niedergange des Deckels; um einen kontinuierlichen zu erhalten, muß man zwei Luftkammern, und außer dem Saugventil am Boden noch ein Druckventil in der Scheidewand anwenden. Größere derartige Bälge sind an Blasetischen befestigt. Andere trockene Gebläse sind die Zylindergebläse und die Ventilatoren oder Zentrifugalgebläse. Den trockenen Gebläsen stehen die hydraulischen (Glockengebläse, Wassertrommelgebläse u. s. w.) gegenüber. Ein ähnlicher Apparat ist endlich das Lötrohr, bestimmt zur Erzeugung einer Stichamme durch Blasen mit dem Munde.

Saug- und Druckpumpen. Sie dienen zur Hebung des Wassers aus der Tiefe. Die Saugpumpe besteht aus Stiefel und Kolben mit Druckventil, dem mittels des Saugventils unten sich anschließenden Saugrohr, das in das Grundwasser reicht, der Ausflußöffnung und dem zur Bewegung des Kolbens mit der Hand oder Dampf dienenden Mechanismus. Beim Aufsteigen des Kolbens öffnet sich das Saugventil, und das Wasser tritt in den unteren Stiefelraum: beim Sinken des Kolbens öffnet sich das Druckventil, das Wasser gelangt in den oberen Stiefelraum und fließt aus der Öffnung aus. Die aufzuwendende Kraft ergibt sich gleich dem Gewicht einer Wassersäule vom Querschnitt des Stiefels und der Höhe vom Grundwasserspiegel bis zur Ausflußöffnung. Die ersten Gänge bringen gewöhnlich noch kein Wasser zum Ausfluß, bei den folgenden ist die Ausflußmenge gleich dem Produkt des Stiefelquerschnitts und der Länge der Kolbenbahn. Das Bodenventil darf theoretisch höchstens 10 m, praktisch aber meist nur 6—9 m über dem Wasserspiegel liegen. Bei der Druckpumpe ist der erste Teil der Wirkung derselbe; beim Niedergang des Kolbens aber, der hier massiv ist, wird das Wasser in ein vom unteren Teile des Stiefels ausgehendes, mit Ventil versehenes Steigrohr gepreßt und aus diesem ins Freie gefördert. Ähnlich wie bei den Luftpumpen gibt es auch doppelt wirkende Druckpumpen, deren beide Hälften abwechselnd wirken und bei denen zur gleichmäßigeren Gestaltung der Wirkung ein als Heronsball fungierender Windkessel hinzugefügt ist. Eine derartig eingerichtete Pumpe ist z. B. die Feuerspritze. Eine sehr eigentümliche, nämlich ganz ohne Kolben, nur durch Dampfdruck wirkende Pumpe ist das von HALL in New York erfundene Pulsometer.

Wind- und Feuerbüchse. Der aus starkem Eisenblech bestehende Kolben der Windbüchse wird mit einer Kompressionspumpe geladen und dann mit dem die Kugel enthaltenden Lauf zusammengeschraubt; wird durch einen Drücker das trennende Ventil geöffnet, so fliegt die Kugel heraus. Beim Feuergewehr wird der Gasdruck durch Verbrennung des Pulvers erzeugt. Während bei der Windbüchse der Druck höchstens auf 30 Atmosphären gesteigert werden kann, erhält man beim Feuergewehr mit Berücksichtigung der Temperatur und unter Abzug der unvermeidlichen Verluste mit Leichtigkeit 300 Atmosphären, also das Zehnfache.

Bathometer. Auf dem Prinzip der Kompression der Luft durch Wasserdruck beruhen einige Apparate zur Messung der Tiefe von Gewässern. Ein Gefäß hat unten eine Öffnung mit Stöpsel und weithineinreichender Kapillare. Ist P_0 das Gewicht leer, P_2 das Gewicht mit Wasser, P_1 das Gewicht mit so viel

---

[1] H. REBENSTORFF, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **13.** 249. 1900. — G. GUGLIELMO, Rend. Acc. Linc. (5) **10.** I. Sem. 9. 41. 1901; **11.** I. Sem. 70. 1902.

Wasser, als sich beim Emporziehen aus der Tiefe T vorfindet, und B der Stand des Wasserbarometers, so hat man

$$T = B\,\frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0}\ .$$

Bei der viel einfacheren Lotmaschine von W. THOMSON erspart man die Wägungen ganz; das Gefäß besteht in einer unten offenen Röhre, die Höhe, bis zu der beim Hinablassen das Wasser in sie gedrungen ist, wird durch Farbänderung der präparierten Innenwand nachgewiesen und aus dieser die Tiefe berechnet.

Anemometer. Diese Apparate sind zur Messung der Richtung und Stärke des Windes bestimmt, können aber, eventuell mit gewissen Abänderungen, unter Umständen auch für künstliche Luft oder Gasströme Anwendung finden. Zur Bestimmung der Richtung des Windes dient entweder die Beobachtung suspendierter Teilchen, die Methode der Rauchfäden[1], die Schlierenmethode[2], in den meisten Fällen aber die um die vertikale Achse drehbar aufgestellte Windfahne, für die die Keilform am günstigsten zu sein scheint; an derselben Achse ist etwas tiefer ein fester, die Himmelsrichtung angebender Kranz von Stäben befestigt. Zur Messung der Windgeschwindigkeit dient am häufigsten das Schalenkreuz (ROBINSONsches Anemometer), bestehend aus vier an den Enden von Stäben angebrachten, in gleichem Sinne gestellten, hohlen Halbkugeln, deren Umdrehungszahl für einen bestimmten Zeitraum von einem Zifferblatt abgelesen werden kann.[3]

Eine zweite Gattung von Windmessern sind die Flügelrädchen nach Art des WOLTMANNschen Flügels (p. 973), denen u. a. RECKNAGEL[4] eine geeignete Form gegeben hat. Sowohl für die Windrichtung, als für die Windgeschwindigkeit besitzt man gegenwärtig auch registrierende Apparate, Anemographen, unter denen die von BECKLEY-CASELLA und HARDY die verbreitetsten, der von SIEMENS[5] der neueste ist. Zur Messung des Winddruckes dient am einfachsten die WILDsche Windplatte, die mit der Windfahne so verbunden ist, daß sie stets dem Winde die volle Fläche darbietet, durch den Winddruck aber um ihre obere Kante gedreht und somit mehr oder weniger geneigt werden kann; an einem geteilten Bogen liest man den Winddruck ab. Geschwindigkeit und Druck des Windes stehen offenbar in eindeutiger Beziehung zueinander, und eine neuere bezügliche Formel, die von FERREL[6], lautet, wenn b und t Luftdruck und Temperatur und b_0 mittleren Luftdruck bedeutet:

$$P = \frac{0{,}002698\,V^2}{1 + 0{,}004\,t}\,\frac{b}{b_0}\ ;$$

also z. B. für $b = b_0 = 760$ mm und $t = 15^0 : P = 0{,}00255\,V^2$; indessen ist dieses Problem noch nicht als endgültig gelöst anzusehen.

Empirisch hat man für eine Windplatte von den günstigsten Dimensionen, nämlich 30 cm Länge, 15 cm Breite und 250 g Gewicht folgende entsprechende Werte ermittelt:

Windgeschwindigk. in m/sec	1	2	3	4	6	8	10	12	14
Neigungswinkel	2,0°	7,0°	14,0°	22,8°	42,3°	62,0°	69,9°	74,2°	77,0°.

[1] Vgl. G. WELLNER, Der dynamische Flug. Brünn 1899. p. 43. (Nachahmung der Versuche von HELESHAW, s. oben p. 973.) — E. J. MAREY, C. R. **122.** 1291. 1901. — [2] Vgl. u. a. L. MACH, Ztschr. f. Luftschiffahrt **15.** 129. 1896. — [3] Das Schalenkreuz muß ein möglichst geringes Trägheitsmoment haben; vgl. z. B. S. P. LANGLEY, Rev. de l'Aeronaut. **6.** 43. 1893. — [4] G. RECKNAGEL, WIED. Ann. **4.** 179. 1878. — [5] W. SIEMENS, s. A. KÖPSEL, Ztschr. f. Instrumentenk. 1887. p. 14. — [6] FERREL, Amer. met. Journ. 1887. p. 173.

Eine Modifikation des Verfahrens hat RECKNAGEL[1] angegeben, es wird hierbei nicht der Gesamtdruck, sondern der Unterschied des vorderen und hinteren Druckes direkt gemessen, was den Vorteil hat, daß man mit ganz kleinen Dimensionen auskommt. Ein Döschen ist in zwei Kammern geteilt, durch ein Loch steht die eine mit der Vorderfläche, die andere mit der Hinterfläche in Verbindung; jene wird angeblasen, diese ausgesaugt, der Druckunterschied wird durch ein empfindliches Manometer gemessen und mit dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional gesetzt, was recht gute Resultate zu geben scheint. — Erwähnt sei noch der Luftstromanzeiger von SZYMANSKY.[2]

Betriebe durch Gasdruck. Die wichtigsten, bezw. historisch interessantesten sind: Die Gaskraftmaschine (Druck durch Explosion bezw. Verbrennung eines Gemisches von Leuchtgas und Luft erzeugt), sowie die Benzinmotoren für Automobile, Luftschiffe u. s. w. (Explosion eines Gemisches von Benzindampf und Luft); die atmosphärische Eisenbahn; die Rohrpost (bei beiden Bewegung eines Kolbens durch komprimierte Luft); die Druckluftverteilung u. a. m.

6. Aerodynamik.

In bezug auf die allgemeinen Gleichungen der Bewegung der Gase kann auf die Hydrodynamik (p. 936ff.) verwiesen werden. Nur darf die Dichte nicht konstant gesetzt, sondern sie muß als eine Funktion des Druckes eingeführt werden; und zwar kann sie nach dem BOYLEschen Gesetze mit diesem proportional gesetzt werden. Die wirklichen Gase weichen allerdings von diesem Gesetze einigermaßen ab; da aber diese Abweichungen schon von geringfügigen Temperaturänderungen überdeckt werden, kommen sie für die engere Aerodynamik, in der auf die Temperatur keine Rücksicht genommen wird, nicht in Betracht. Damit ist zugleich ersichtlich, wie beschränkt das Gebiet dieser engeren Aerodynamik sein wird; die Grenzen der Thermodynamik werden überall rasch erreicht, und es muß hier ganz besonders auf den dritten Band des Handbuches zur Ergänzung hingewiesen werden.

Die Lösung des Problems der Bewegung der Gase knüpft hauptsächlich an die Namen von GREEN, RIEMANN, DIRICHLET, EARNSHAW und STOKES an; es ist aber unmöglich, diese allgemeinen Untersuchungen in knappem Rahmen wiederzugeben; auch erstreckt sich ihre Bedeutung im wesentlichen auf die akustischen Anwendungen; es genüge daher ein einfacher Hinweis, besonders auch auf die ARENDTsche Veröffentlichung und Ergänzung der DIRICHLETschen Lösung.[3]

a) Strömung und Strahlbildung.

Ausströmen der Gase. Der Ausgangspunkt ist ganz derselbe wie bei Flüssigkeiten (p. 980); nur ist hier p nicht von ϱ unabhängig, vielmehr besteht zwischen ihnen eine Beziehung, die am einfachsten, nämlich $p = c^2 \varrho$, wird, wenn die Temperatur sich so weit ausgleichen kann, daß sie überall dieselbe ist, was bei langsamerem Ausströmen der Fall sein wird. An die Stelle des dortigen Gliedes p/ϱ in Gleichung (3) tritt also $\int dp/\varrho = c^2 \log p$. Dafür kann man hier die Wirkung der Schwere gänzlich vernachlässigen und erhält für stationären

[1] G. RECKNAGEL, Verh. Naturf.-Vers. München 1899. p. 76. — [2] P. SZYMANSKY, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **2.** 272. 1889. — [3] B. RIEMANN, Gött. Abh. **8.** 1860. — LEJEUNE-DIRICHLET, Vorles. üb. part. Differentialgleichungen. — G. ARENDT, Festschrift Französ. Gymn. Berlin 1891. — EARNSHAW, Trans. Roy. Soc. 1860. — Vgl. auch A. SATKEWITSCH, Journ. russ. phys. Ges. 1903. p. 425. — M. SMOLUCHOWSKI, Bull. Crac. 1903. p. 143 (sehr inhaltreich).

Bewegungszustand die der dortigen Gleichung (4) entsprechende Gleichung für die Ausflußgeschwindigkeit (in Metern):

$$v = c\sqrt{\frac{2\log\frac{p_1}{p'}}{1-\left(\frac{q'\varrho'}{q_1\varrho_1}\right)^2}}\,, \tag{26}$$

und die Ausflußmenge

$$M = \varrho' q' v = \varrho_0' q' v \frac{p'}{0{,}76}\,\frac{1}{1+\alpha t}\,, \tag{27}$$

wo $p_1\, q_1\, \varrho_1$ für das Gefäß, $p'\, q'\, \varrho'$ für den Gasstrahl im kontrahierten Querschnitt (p. 988) gelten, ϱ_0' sich auf 0^0 und 760 mm Druck bezieht und t die Temperatur ist. Früher hat man hierin $p' = p_2$, d. h. gleich dem Drucke im äußeren Raume gesetzt; daß dies nicht zulässig ist, geht schon daraus hervor, daß alsdann für $p_2 = 0$, also für das Ausströmen in den leeren Raum, $v = \infty$ werden würde. Für **rasches Ausströmen**, wobei die Temperatur sich überhaupt nicht ausgleicht, sondern an jeder Stelle nur von den dortigen Vorgängen abhängt, ergibt sich diese Folgerung nicht; es wird nämlich, wenn $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen (s. den Band „Wärmelehre") ist,

$$v = \sqrt{\frac{2\varkappa p_1^{1/\varkappa}\left[p_1^{(\varkappa-1)/\varkappa} - p'^{(\varkappa-1)/\varkappa}\right]}{(\varkappa-1)\varrho_1\left[1-\left(\frac{q'}{q_1}\right)^2\left(\frac{p'}{p_1}\right)^{2/\varkappa}\right]}}\,, \tag{28}$$

und somit für $p_2 = p' = 0$

$$v = \sqrt{\frac{2\varkappa p_1}{(\varkappa-1)\varrho_1}}\,, \tag{29}$$

also von endlicher Größe. Elementar kann man v ableiten, indem man in der Formel $v = \sqrt{2gh}$, wobei der meist kleine Öffnungs- bezw. Strahlquerschnitt vernachlässigt ist, die Druckhöhe h als Quotient des inneren Überdruckes durch die Gasdichte auffaßt; es wird hierdurch $v = \sqrt{2(p_1 - p)/\varrho_1}$, also speziell für das Ausströmen ins Vakuum $v = \sqrt{2p_1/\varrho_1}$. Da nun p_1/ϱ_1 für ein und dasselbe Gas konstant ist, ergibt sich der Satz: Die Geschwindigkeit des Ausströmens eines Gases ins Vakuum ist unabhängig vom Druck. Für Luft von 0^0, die, unter dem Drucke von 1 Atmosphäre stehend, ins Vakuum strömt, gibt die Formel $v = a\sqrt{2} = 396$ m.

Für verschiedene Gase erhält man ferner den Satz: **Die Ausflußgeschwindigkeiten zweier Gase** verhalten sich bei gleichen Drucken umgekehrt, die Ausflußmengen direkt wie die Wurzeln aus ihren Dichten. Dieser Satz ist von GRAHAM und BUNSEN[1] experimentell bestätigt worden. Während also Luft mit 396 m Geschwindigkeit ins Vakuum strömt, werden die entsprechenden Zahlen für Wasserdampf 502, für Leuchtgas 499, für Kohlensäure 320 u. s. w. Der Gegensatz, in dem hiernach die Gase zu den Flüssigkeiten stehen, beruht darauf, daß bei den Gasen der Druck, bei den Flüssigkeiten die Schwere meist die einzige treibende Kraft ist; in Fällen, wo Flüssigkeiten nicht durch die Schwere, sondern durch den Überdruck ausfließen, gilt auch für sie das obige Gesetz (zweite Gleichung auf p. 984). Die Beobachtungen haben dies Gesetz sogar so genau bestätigt, daß man nach BUNSEN aus den Ausfluß-

[1] TH. GRAHAM, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1834. p. 222; Phil. Mag. **2.** 175. 1833; Trans. Roy. Soc. Lond. 1846. p. 573; 1863. p. 385. — R. BUNSEN, Gasometr. Methoden. Braunschweig 1857. p. 128.

geschwindigkeiten der Gase ihre Dichten in befriedigender Weise berechnen kann (s. oben p. 158).

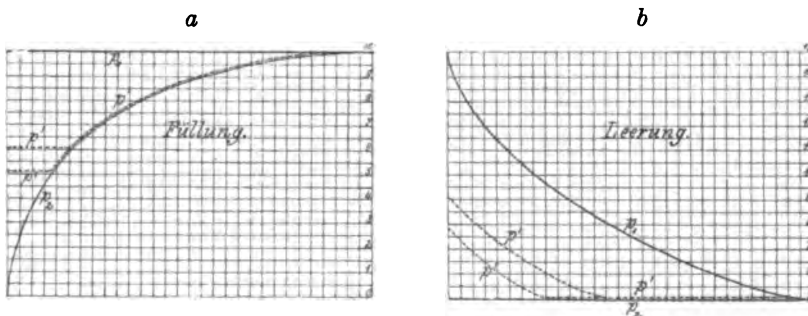
Schließlich ist noch der von HIRN aufgestellte und dann u. a. von PARENTY bestätigte Satz hervorzuheben, daß die maximale Strahlgeschwindigkeit eines Gases gleich der Schallgeschwindigkeit in ihm unter den gleichen Umständen (das ist im allgemeinen nicht die normale Schallgeschwindigkeit) ist.

Das komplizierte Problem des nicht stationären, also variablen Ausflusses der Gase hat HATON DE LA GOUPILLIÈRE[1] untersucht, und zwar wiederum für beide thermischen Grenzfälle. Dieses Problem gestaltet sich ganz verschieden, je nachdem das Gas aus einem Gefäß von konstantem Druck in ein Gefäß strömt, in dem der Druck dadurch allmählich bis zu demselben Werte steigt, oder aber aus einem Gefäß ausströmt, in dem der Druck allmählich bis auf den Wert sinkt, der dauernd in dem Gefäß herrscht, in das das Gas einströmt: ersterer Fall ist allgemein lösbar und liefert u. a. die zum Füllen eines Gefäßes nötige Zeit, letzteres ist nur in bestimmten Fällen lösbar und gibt dann die zur Entleerung eines Gefäßes erforderliche Zeit.

In neuerer Zeit hat sich über die Theorie des Ausströmens der Gase und insbesondere über die Frage, wie sich der Druck p' im kontrahierten Querschnitt zum inneren und äußeren Druck p_1 und p_2 verhalte, eine sehr ausgedehnte Diskussion zwischen HIRN, HUGONIOT, PARENTY, SANDRUCCI u. A.[2] entwickelt, die, soweit sie sich nicht auf die mechanische Wärmetheorie und die kinetische Gastheorie bezieht, von HUGONIOT im wesentlichen durch den aus den Grundgleichungen gezogenen Nachweis[3] erledigt worden ist, daß, wenn bei einem Falle stationären Ausströmens $p_2 > \beta p_1$ ist, die Gleichung $p' = p_2$, daß dagegen, wenn $p_2 < \beta p_1$ ist, die Gleichung $p' = \beta p_1$ gilt, und hierin ist für die beiden thermischen Grenzfälle

$$(30)\quad \begin{cases} \text{isothermisch:} & \beta = \dfrac{1}{\sqrt{e}} = 0{,}607 \quad , \\ \text{adiabatisch:} & \beta = \left(\dfrac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\varkappa/(\varkappa - 1)} = 0{,}522 \quad , \end{cases}$$

wo die Zahlenwerte für Luft und ähnliche Gase gelten, für die $\varkappa = 1{,}4$ ist. Die zweite Formel ist die wichtigere, da der Gasausfluß meist adiabatisch erfolgt. Ist der Ausfluß variabel, und zwar so, daß, bei konstantem p_1, p_2 von null auf p_1



Figur 447.

[1] HATON DE LA GOUPILLIÈRE, C. R. **103.** 661. 709. 1886. — [2] G. A. HIRN, Mém. Ac. Belg. **46.** 1886; Ann. chim. phys. (6) **9.** 1886; C. R. **103.** 109. 1232. 1886. — L. HUGONIOT, C. R. **102.** 1545; **103.** 241. 1886. — O. REYNOLDS, Phil. Mag. (5) **21.** 185. 1886. — H. PARENTY, C. R. **103.** 125. 1886. — A. SANDRUCCI, Nuov. Cim. (3) **20.** 193. 1886; Rend. Acc. Linc. (5) **2.** II. Sem. 209. 1893. — [3] REYNOLDS (a. a. O.) hat, ziemlich gleichzeitig mit HUGONIOT, die richtige Spur gefunden, die Sache aber bei weitem nicht so klar erfaßt und zur Darstellung gebracht.

zunimmt (Füllung eines Gefäßes mit Gas), so fängt p' gleich mit dem Werte βp_1 an, bleibt zunächst konstant so groß, und erst wenn p_2 diesen Wert erreicht hat, nimmt p' identisch mit diesem bis auf p_1 zu; ebenso nimmt, wenn, bei konstantem p_2, p_1 von einem hohen Werte auf p_2 abnimmt (Entleerung eines Gefäßes). p' zunächst nach der Gleichung $p' = \beta p_1$ mit p_1 ab; hat aber p_1 den Wert p_2/β und somit p' den Wert p_2 erreicht, so bleibt bei weiterem Abnehmen von p_1 nunmehr p' konstant gleich p_2. Mit anderen Worten: p' kann nie kleiner als βp_1 sein; soweit diese Bedingung es erlaubt, ist es gleich p_2. Zur Veranschaulichung dienen Figur 447 *a* und *b*; die Zeit ist die Abszisse, die Kurven für p_1 und p_2 sind voll ausgezogen, die für p' (in beiden thermischen Grenzfällen) gestrichelt. Die hiernach erforderlichen Modifikationen der HATONschen Lösungen hat HUGONIOT[1] ebenfalls berechnet. Schließlich ergibt sich, wie man einsieht, für die Ausflußgeschwindigkeit ein analoges Verhalten.

PARENTY[2] hat das Problem noch weiter verfolgt und zur Darstellung der Ausflußmenge als Funktion des Unterdruckes in der Öffnung eine Linie angenommen, bestehend aus einem Ellipsenquadranten, dessen Dimensionen man für alle Öffnungsformen bestimmen kann (unter Umständen tritt noch besser eine Parabel ein), sowie aus der im höchsten Punkte an diese Kurve anschließenden Tangente; über den plötzlichen Charakterwechsel der Kurve in dem betreffenden Punkte kann nunmehr kein Zweifel mehr bestehen. Ferner zeigt sich, daß der Querschnitt, in dem der Gegendruck seinen Grenzwert erreicht, nahezu gleich dem wirklichen Querschnitt der Öffnung ist, gleichviel, ob Kontraktion stattfindet oder nicht; dieser Querschnitt ist also mit dem Minimalquerschnitt der HUGONIOTschen Theorie nicht identisch. Wegen der Einzelheiten vergleiche man namentlich die große, zusammenfassende und ergänzende Arbeit PARENTYS von 1896. — Schließlich sei noch auf Abhandlungen von FLIEGNER und VALLIER[3] hingewiesen.

Experimentelle Untersuchungen über den Ausfluß der Gase. Beobachtungen über die Abhängigkeit der Ausflußmenge eines und desselben Gases vom Drucke sind sehr vielfach ausgeführt worden, namentlich von KOCH, DE SAINT-VENANT und WANTZEL, WEISBACH, ZEUNER, NAPIER, FLIEGNER, HIRN, WILDE[4] und für besonders große Überdrucke von SALCHER und WHITEHEAD.[5] Aus diesen Versuchen folgen zunächst ähnliche Abweichungen von der Theorie wie bei den Flüssigkeiten (Ausflußkoeffizient, Kontraktion des Strahles u. s. w.). Aber selbst in Rücksicht hierauf war es schwierig, Formeln aufzustellen, und selbst die beliebteste von ihnen, die WEISBACHsche [im wesentlichen mit (28) identisch], hat keine allgemeine Bedeutung. Durch die Entdeckung HUGONIOTS ist nun dieser Widerspruch gelöst worden. In der Tat zeigen alle diese Versuchsreihen, daß, je größer der Überdruck ist, desto größer die Ausflußgeschwindigkeit ist, aber nur, solange das Verhältnis beider Drucke den Grenzwert 0,5—0,6 nicht übersteigt; bei größeren Überdrucken ist die Ausflußgeschwindigkeit konstant. Für sehr große Überdrucke fanden SALCHER und WHITHEAD überdies, daß, je größer der Überdruck ist, desto größer das Grenzverhältnis der Drucke ist, bei dem Konstanz des Ausflusses eintritt.

---

[1] HATON DE LA GOUPILLIÈRE, C. R. **103.** 785. 925. 1886. — HUGONIOT, C. R. **103.** 922. 1002. 1886. — Weitere Untersuchungen HUGONIOTS: C. R. **103.** 1178. 1253; **104.** 46. 1886. — [2] H. PARENTY, C. R. **13.** 184. 594. 1891; Ann. chim. phys. (7) **8.** 5. 1896. — [3] A. FLIEGNER, Viertelj.-Schr. d. Naturf.-Ges. Zürich 1897. p. 317. — VALLIER, C. R. **128.** 1305. 1899. — Vgl. auch J. BOUSSINESQ, C. R. **138.** 29. 1904. — [4] KOCH, POGG. Ann. **2.** 39. 1823. — B. ST. VENANT u. WANTZEL, C. R. **17.** 1843. — A. WEISBACH, Experim. Hydraulik. Freiberg 1855. p. 184. — G. ZEUNER, Zivilingenieur **20.** 1. 1874. — A. FLIEGNER, ibid. **20.** 1874; **23.** 443. 1877; **24.** 2. 1878. — G. A. HIRN, a. a. O. (s. vor. Seite). — H. WILDE, Phil. Mag. (5) **20.** 531. 1885; **21.** 494. 1886. Ausführl. Ref. in Beibl. **10.** 749. 1886. — [5] P. SALCHER u. WHITEHEAD, Wien. Ber. **98.** (2) 267. 1889.

Von den überaus umfangreichen Zahlenreihen muß es genügen, hier ein knappes Beispiel zu geben; es diene hierzu eine der Reihen von WILDE, der mit zwei Zylindern von 573 und 8479 Kubikzoll Kapazität arbeitete und die Zeit in Sekunden bestimmte, in der der Druck im kleinen Zylinder um 5 Pfund pro Quadratzoll ($^1/_3$ Atmosphäre) abnahm; links stehen die Drucke im kleinen, rechts die im großen Zylinder; die erste Tabelle bezieht sich auf große Drucke in Atmosphären, die zweite auf kleine in Pfund.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8
9	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	9,0	11,0
8	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	10,0	13,5	
7	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	11,0	14,5		
6	12,0	12,0	12,0	12,0	12,5	16,0			
5	15,0	15,0	15,0	15,5	20,5				
4	20,0	20,0	20,0	25,5					
3	27,0	27,0	31,0						
2	43,0	43,0							
1	97,0								

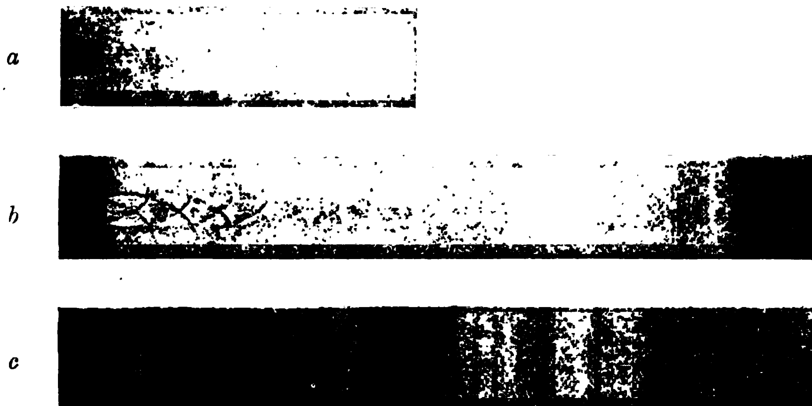
	0	1	2	4	6	8	10	12	14
15	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,5	18,0	21,5	35,5
14	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	18,5	20,5	26,5	
12	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	22,5	30,0		
10	25,5	25,5	25,5	25,5	26,5	33,5			
8	32,5	32,5	32,5	32,5	38,0				
6	45,0	45,0	45,0	47,5					
4	70,0	70,0	72,0						
2	180,0	190,0							

Wie man sieht, wirkt zwischen 6 Pfund und 6 Atmosphären der äußere Raum so lange als ein Vakuum, bis der Druck in ihm halb so groß ist wie im Innern; für kleinere Drucke zeigt sich der Widerstand im äußeren Raume schon früher, bei größeren erst später, und zwar wächst hierbei das Verhältnis zwischen dem Grenzdruck im Äußeren und demjenigen im Inneren, für den er noch eben wie ein Vakuum wirkt. — WILDE hat auch verschiedene Öffnungsformen verglichen, aber keinen erheblichen Unterschied gefunden; nur wenn der Überdruck gering war, ergab sich eine mäßige Differenz zugunsten des Falles, wo die konische Öffnung dem kleineren Zylinder zugewandt war, was sich durch die größere Luftverdünnung gegenüber dem zylindrischen Teile erklärt.

In neuerer Zeit hat sich das experimentelle Studium besonders der merkwürdigen Tatsache zugewandt, daß, wenn der Überdruck eine gewisse Größe übersteigt, in dem Gasstrahle eine deutliche Periodizität von Ort zu Ort auftritt, die sich in der Form eigentümlicher Schlierengebilde, je nach dem Drucke von verschiedener Beschaffenheit, dem Auge zu erkennen gibt und zuerst von MACH und SALCHER beobachtet und im wesentlichen richtig gedeutet worden ist; dann haben sie MACH jun. und PARENTY weiter verfolgt, und EMDEN hat die Frage zu einem gewissen Abschluß gebracht.[1] Das beste Hilfsmittel zum Studium des Phänomens ist natürlich die dem Auge weit überlegene photographische Platte, aber auch die optische Projektion leistet, wie EMDEN gezeigt hat, Vor-

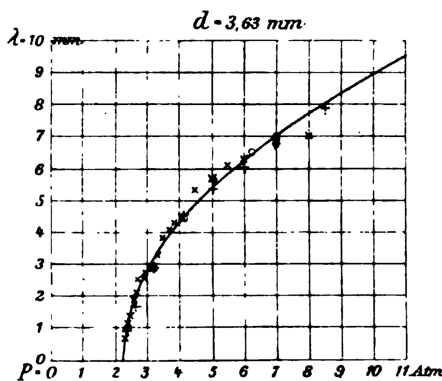
[1] E. MACH u. P. SALCHER, Wien. Ber. **98.** (II.) 1889; WIED. Ann. **41.** 144. 1890. — L. MACH, Wien. Ber. **106.** (II.) 1897. — H. PARENTY, Ann. chim. phys. (7) **12.** 289. 1897. — R. EMDEN, WIED. Ann. **69.** 264. 426. 1899. — Vgl. auch A. FLIEGNER, Schweizer Bau-Ztg. **43** u. **47.** 1904/05. — L. MACH, Wien. Anz. 1897. p. 209. — L. PRANDTL, Phys. Ztschr. **5.** 599. 1904 (runde und flache Strahlen, im Anschluß an EMDEN).

treffliches. Der Verlauf wird nun von EMDEN folgendermaßen beschrieben: Bei ganz kleinen Drucken hat man die normale Gassäule, mit steigendem Drucke wird sie immer kürzer und löst sich immer früher, zuletzt unmittelbar an der Öffnung, in Wirbel auf; bei etwa $^1/_5$ Atm. kommt wieder ein Strahl zum Vorschein, er wird immer länger, und plötzlich zeigen sich in ihm in gleichen Abständen helle, dünne Querscheibchen (Figur 448 *a*); bei weiterer Drucksteigerung wächst der Abstand der Scheibchen, zwischen ihnen findet wachsende Ausbauchung



Figur 448.

statt und es treten zwei gekreuzte, gekrümmte Diagonalen auf (Figur 448 *b*); schließlich schneiden sich diese Linien nicht mehr direkt, sondern sind durch eine kleine Querlinie getrennt, die sich zuletzt in der Strahlrichtung ausbaucht (Figur 448 *c*). Alle diese Gebilde schreiten nicht mit dem Strahle fort, sondern stehen fest; man hat es also hier zweifelsohne mit stationären, vermutlich ebenen Gaswellen zu tun, die man füglich als Schallwellen bezeichnen kann; die gekreuzten Diagonalen lassen sich als rein optisches Phänomen, bei dem der Strahl als Linse wirkt, leicht deuten. Der kritische Druck, bei dem die Wellenform beginnt, ist für alle Öffnungen 1,9 Atm. (0,9 Atm. Überdruck); die Wellenlänge hängt im wesentlichen nur von dem Drucke und dem Öffnungsdurchmesser ab, und zwar nach der Durchschnittsformel (in Millimetern und Atmosphären) $\lambda = 0{,}88\, d \sqrt{p - 1{,}9}$. In Figur 448 *d* ist eine solche Versuchsreihe, für $d = 3{,}63$ mm wiedergegeben. Der Strahl nimmt zugleich wechselnden Querschnitt an, und zwar ist das Minimum stets gleich dem der Öffnung, das Maximum wächst mit dem Drucke. Die drei untersuchten Gase: Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, also vermutlich alle Gase, verhalten sich ceteris paribus gleich.



Figur 448 *d*.

Es ergibt sich nun auch zwanglos die Erklärung der schon oben angeführten Tatsache, daß die maximale Strahlgeschwindigkeit eines Gases seine Schallgeschwindigkeit unter gleichen Umständen ist; denn sobald der diese Geschwindigkeit liefernde Druck erreicht ist, nimmt der Strahl die geschilderte Wellenform an. Es lassen sich hieran noch interessante Betrachtungen über den Druck, die

Dichte und die Energie des Strahles anschließen, worüber namentlich auf EMDEN verwiesen sei.

Übrigens hat PARENTY mit Hilfe sehr feiner Pipetten, die rückwärts mit einem Manometer verbunden waren, versucht, die Knoten und Bäuche des Druckes auch direkt nachzuweisen, und es ist ihm das auch bis zu einem Grade gelungen; er hat sogar auf Grund der Bestimmungen die Kurven gleichen Druckes im Strahle aufgesucht und daraufhin ein dynamisches Bild des Strahles gezeichnet, das eine große Ähnlichkeit mit den Kometenformen zeigt.

Von anderen neueren Mitteilungen seien noch die von FLIEGNER (mehr von technischem Interesse), PERRY (kurze Darlegung der Unterschiede zwischen Gas- und Flüssigkeitsstrahlen) und DONNAN[1] erwähnt. Letzterer hat die relativen Ausströmungsgeschwindigkeiten von Argon, Helium und einigen anderen Gasen sehr sorgfältig bestimmt und gewisse Abweichungen von dem Gesetz der umgekehrten Quadratwurzel aus der Dichte gefunden, die sich nicht durch die Zähigkeit, wohl aber durch die Abweichung von den idealen Gasgesetzen erklären und sogar die Konstante des JOULE-THOMSON-Effekts berechnen lassen; je nachdem diese Konstante positiv oder negativ ist, strömt ein Gas schneller oder langsamer aus als ein ideales von gleicher Dichte und gleichem Verhältnis der spezifischen Wärmen.

Das Ausströmen von Gasen aus zwei übereinander gelegenen Öffnungen hat NEYRENEUF[2] untersucht, er fand u. a., daß bei vermindertem Drucke nur noch durch die obere Öffnung Gas ausströmt, durch die untere aber Luft von außen einströmt; und diese Reaktion ist so empfindlich, daß sie sich zur Konstruktion eigentümlicher Flammen-Niveauapparate („Gaslibelle“ u. s. w.) verwenden ließ.

Den Ausfluß von Flüssigkeiten aus geschlossenen und zum Teil mit Gas gefüllten Gefäßen hat v. SCHAEWEN[3] theoretisch und experimentell behandelt; die Resultate sind z. B. für die Theorie der MARIOTTEschen Flasche von Wichtigkeit.

Abfluß durch Röhren. Auch hier haben die Beobachtungen zu ähnlichen Ergebnissen und empirischen Formeln wie bei Flüssigkeiten geführt. Von dem Überdrucke P geht ein Teil p' verloren und es bleibt nur übrig

$$p = P - p' = \frac{s v^2}{2g} \tag{31}$$

(s spezifisches Gewicht). Erfahrungsgemäß ist der Druckverlust p' der Länge l und dem inneren Umfang der Röhre u, ferner mit v^2 und s direkt, endlich dem Querschnitt q der Röhre umgekehrt proportional; nennt man den Faktor α und die Röhrenweite d, so wird hiermach

$$v = \sqrt{2g \frac{P}{s} \frac{d}{d + 8\alpha g l}}\,; \tag{32}$$

$8\alpha g = \varepsilon$ heißt der Widerstandskoeffizient und ist für Glas etwa 0,022, für Metall 0,024. In neuerer Zeit hat BAILLE[4] interessante Studien über das Ausströmen durch ein langes Rohr von 100 m Länge veröffentlicht, das um ein Faß gewunden war und sich an einen Windkessel von 54 Liter Inhalt anschloß; die instrumentellen Angaben wurden zugleich mit der Zeit elektromagnetisch registriert; endlich wurde die Gestalt des austretenden Strahles auf einem mit schwarzem und rotem Pulver bestäubtem Papierblatt studiert. Die Strömung erwies sich als

[1] A. FLIEGNER, Schweizer Bau-Ztg. **31.** 1. 1897. — J. PERRY, Nat. **68.** 624. 1903. — F. G. DONNAN, Phil. Mag. **49.** 423. 1900. — [2] V. NEYRENEUF, C. R. **90.** 1487. 1880; Ann. chim. phys. (5) **25.** 167. 1882; Mém. Ac. Caen. 1883. p. 1. — [3] P. v. SCHAEWEN, Rep. d. Phys. **18.** 141. 1881. — [4] J. B. BAILLE, Journ. de Phys. (2) **8.** 29. 1889.

fast völlig adiabatisch, der Druck der Länge nach linear verteilt, und zwar auch bei variablem Fluß, die zeitliche Fortpflanzung des Druckes wird durch Diagramme dargestellt, die letzten Abschnitte betreffen den Wanddruck, das Entleerungsgesetz des Kessels und die Strömungszeit pro Längeneinheit des Rohres, wobei sich ergibt, daß diese Größe erst nach Einführung einer Längenkorrektion konstant wird.

Das Problem der Strömung durch Röhren von beliebig veränderlichem Querschnitt ist meist von technischer Seite behandelt worden, so für Luft von ZEUNER und FLIEGNER, für Wasserdampf von BLAESS und STODOLA.

Figur 449.

Die Theorie ist schließlich von LORENZ[1] in sehr schöner Weise, die den zum Teil paradoxen Erscheinungen gerecht wird und mit der Theorie des Ausflusses von HUGONIOT viel Gemeinsames hat, dargestellt worden; da hierbei die Thermodynamik den Ausgangspunkt bildet, muß es an dieser Stelle genügen, die rein aerodynamischen Ergebnisse in folgenden durch die Versuche oben Genannter durchweg bestätigten Sätzen zusammenzufassen: 1. Mit dem Eintreten der Schallgeschwindigkeit bei stationärer Strömung ist im allgemeinen ein Spannungssprung verbunden, und zwar findet er im allgemeinen in der Mündung statt (s. oben). 2. Von hier ab wird die Ausflußmenge unabhängig vom Außendruck. 3. Die Geschwindigkeit kann ein Maximum ganz allgemein nur bei sinkendem Drucke werden; ein solches kann daher auch nur innerhalb eines Rohres von zunehmendem Querschnitt auftreten. 4. In dem Diagramm des Druckes als Funktion des Querschnitts (vgl. Figur 449) berühren die Druckkurven in den Punkten größter Geschwindigkeit eine gemeinsame gleichseitige Hyperbel. 5. Für jedes Gas gibt es in einem bestimmten divergenten Rohre einen und nur einen Querschnitt, in

[1] H. LORENZ, Phys. Ztschr. 4. 333. 1903; daselbst auch die experimentell-technische Literatur.

dem die maximale Stromgeschwindigkeit mit der Schallgeschwindigkeit identisch wird; diesseits ist sie kleiner, jenseits größer — woraus folgt, daß in divergenten Rohren größere Geschwindigkeiten als die Schallgeschwindigkeit möglich sind.

Schließlich sei noch auf eine Abhandlung von DAVIS[1] hingewiesen, in der die Tatsache, daß die Grundgleichungen in der Geschwindigkeit quadratisch sind, also im allgemeinen zwei gleichberechtigte Lösungen liefern, auf das Strömen eines Gases durch eine Röhre mit veränderlichem Querschnitt angewandt wird.

b) Wirbelbewegung.

Wirbelbewegungen in Gasen. Diese sind in der Hauptsache schon im Artikel „Wirbelbewegung“, p. 1047, gemeinschaftlich mit denen der Flüssigkeiten erledigt worden; es sind demnach nur noch einige kurze Ergänzungen erforderlich. Was die Theorie betrifft, so kommt gegenüber den inkompressiblen Flüssigkeiten hier, bei den Gasen, die Kompressibilität, d. h. die Dichteänderungen, hinzu, wodurch sich die Formeln wesentlich komplizieren, auch wenn von der Reibung abgesehen wird. Einige allgemeine Sätze ergeben sich immerhin leicht, so nach GRAETZ die folgenden: 1. Sollen nur sehr kleine Geschwindigkeiten und Dichteänderungen vorkommen, so müssen die Wirbelbewegungen an jedem Orte mit der Zeit unveränderlich sein; und umgekehrt: Ändern sich die Wirbel an einem Orte mit der Zeit, so müssen entweder endliche Geschwindigkeiten oder endliche Dichteänderungen oder beides zusammen stattfinden. 2. Die Verdichtungen werden von den Wirbelbewegungen nicht beeinflußt; sie sind dieselben, ob Wirbel existieren oder nicht. — Die Bewegung eines geraden Wirbelfadens sowie zweier paralleler hat CHREE behandelt; letztere nähern oder entfernen sich voneinander, je nachdem die Summe ihrer Querschnitte ab- oder zunimmt; von der Richtung und Stärke der Wirbelbewegung ist dabei die Geschwindigkeit der Annäherung oder Entfernung unabhängig.[2]

Auch CORNELIA FABRI[3] hat ihre früher erwähnten Studien zuletzt auf Gase ausgedehnt, zum Teil sogar unter Berücksichtigung der Zähigkeit und des thermodynamischen Verhaltens. Sie zeigt, daß auch in einem nichtkonservativen System die Gültigkeit des HELMHOLTZschen Rotationstheorems nicht ausgeschlossen ist, da wegen der veränderlichen Dichte die Existenz eines Potentials der Beschleunigungen mit dem Fehlen eines solchen für die Kräfte (Produkte aus Beschleunigungen und Dichte) verträglich ist. Für Gase in permanenter Bewegung stellt sie alsdann einige Sätze auf, die denen für Flüssigkeiten analog, aber allgemeiner sind, insofern sie den Koeffizienten enthalten, der die Beziehung zwischen Druck und Dichte charakterisiert und je nach dem thermodynamischen Charakter des Prozesses verschiedene Zahlenwerte annimmt. Natürlich stellen die gedachten Sätze nur erste Annäherungen dar.

Die experimentellen Studien über Wirbel sind ebenfalls schon in dem genannten Artikel, p. 1072, erwähnt worden. Nachzutragen sind Beobachtungen von CZERMAK und MACK, betreffend Luftwirbel. CZERMAK wendet schwarze Tafeln und mit schwarzen Fäden bespannte Rahmen an, die mit Lykopodiumsamen eingestäubt sind; Wirbelringe, die gegen sie geschossen werden, bilden dann auf den Tafeln die Stromlinien der Wirbelbewegung ab, und auf den Gittern kann man die Durchmesser der Ringe messen. Es ergab sich u. a., daß sich die Ringe auf ihrer Bahn nur wenig vergrößern und daß die Geschwindigkeiten sich direkt wie die Wurzeln aus den Fallhöhen der durch den Schlag auf die Membran die Ringe erzeugenden Gewichte verhielten. — In der Natur lassen

[1] J. W. DAVIS, SILL. Journ. **12.** 107. 1901. — [2] L. GRAETZ, Ztschr. f. Math. u. Phys. **25.** 1. 1879. — C. CHREE, Proc. Edinb. math. Soc. 1887. p. 52; **7.** 29. 1889; **8.** 43. 1890. — [3] C. FABRI, Nuov. Cim. (4) **1.** 281. 1895.

sich Wirbelringe aus Luft, Wasserdampf oder anderen Gasen vielfach mit Hilfe der suspendierten Rauchpartikeln beobachten, so z. B. über der Esse stillstehender Lokomotiven, über Vulkanen u. s. w. Von der wichtigsten Form, den Zyklonen, wird gleich noch die Rede sein.[1]

c) Schwingungen und Wellen.

Schwingungen und Wellen in Gasen. Diese Theorie ist im Prinzip derjenigen für feste Körper (p. 715) ganz entsprechend und nur insofern wesentlich einfacher, als es sich hier nur um den einen der beiden dortigen Typen, nämlich die Longitudinalwellen handelt; es hängt das damit zusammen, daß, während feste Medien durch zwei Elastizitätskonstanten charakterisiert sind, hier nur eine einzige Beziehung zwischen Druck und Dichte in Betracht kommt; eine Beziehung, die allerdings je nach den Umständen alle möglichen Formen zwischen den Extremen der isothermischen und der adiabatischen Form annehmen kann; jene ist, solange man das BOYLEsche Gesetz als gültig ansieht, einfach

$$p_0 = c^2 \varrho_0 \quad , \qquad p = c^2 \varrho \quad ; \tag{33}$$

diese, wenn $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Gases bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist:

$$p_0 = \frac{c^2}{\varkappa} \cdot \varrho_0 \quad , \qquad p = \frac{c^2}{\varkappa} \varrho \left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^{\varkappa - 1} = \frac{c^2}{\varkappa} \varrho_0 \left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^{\varkappa} \quad . \tag{34}$$

Hierin ist, wie man schon aus der Analogie mit den Wellen in festen und flüssigen Medien entnimmt, c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen; diese ist also im isothermischen Grenzfalle

$$c = \sqrt{\frac{p_0}{\varrho_0}} = \sqrt{\frac{p}{\varrho}} \quad , \tag{35}$$

dagegen im adiabatischen:

$$c = \sqrt{\frac{p_0}{\varrho_0} \varkappa} \quad . \tag{36}$$

Die erstere Formel ist von NEWTON, die letztere von LAPLACE aufgestellt worden; jene gilt nur, wenn die Schwingungen so langsam erfolgen, daß die durch die Verdichtungen erzeugte Wärme und Temperaturerhöhung sich vollständig ausgleichen kann; da dies bei den meisten Gaswellen, namentlich bei den Luftwellen in der Atmosphäre nicht der Fall ist, ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Luftwellen immer größer, als sie nach der NEWTONschen Formel sein müßte, nämlich rund 280 m/sec; im Gegenteil, sie bleibt im allgemeinen, da der Schwingungsvorgang so rasch erfolgt, daß er als adiabatisch angesehen werden kann, nicht merklich hinter dem LAPLACEschen Werte, nämlich rund 333 m/sec, zurück.

Man hat also den Satz: Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wellen in Gasen ist mit der Wurzel aus dem Verhältnis des Druckes zur Dichte und aus dem Verhältnis der spezifischen Wärmen proportional; sie ist daher für ein und dasselbe Gas vom Drucke bezw. der Dichte unabhängig, dagegen von der Temperatur abhängig, und zwar wächst sie wie die Wurzel aus der absoluten Temperatur; für verschiedene Gase ist sie mit deren, bei gleicher Spannung stattfindenden Dichtewurzeln umgekehrt proportional.[2]

Für die Zwischenfälle besteht übrigens eine eigentümliche Beziehung, die

---

[1] P. CZERMAK, Wien. Anz. 1900. p. 193. — K. MACK, Meteorol. Ztschr. 18. 250. 1901. — [2] ISAAC NEWTON, Philos. nat. pric. math. London 1687; 2. Buch, 8. Abschnitt. — S. LAPLACE, Mécan. céleste, T. V, livre 12. Paris 1823.

STOKES[1] entdeckt hat. Während nämlich die beiden Grenzfälle konservativen Charakters sind (wenn auch aus entgegengesetzten Gründen, der eine wegen seiner Langsamkeit, der andere wegen seiner Schnelligkeit), so findet in jedem Zwischenfalle Zerstreuung von Energie statt, durch Leitung, Strahlung u. s. w.; es muß also in diesen Fällen zugleich mit der gegenüber der LAPLACEschen verminderten Fortpflanzungsgeschwindigkeit, auch eine Dämpfung der Schwingungen eintreten, und zwar, wie die Rechnung lehrt, eine außerordentlich kräftige; auch aus diesem, tatsächlich nie beobachteten Umstande folgt, daß die wirklichen Luftschwingungen dem LAPLACEschen Grenzfalle entsprechen.

Die Bewegungsgleichungen selbst werden am einfachsten, wenn man die Quadrate der als klein angenommenen Geschwindigkeiten und Dichteänderungen vernachlässigt und die Existenz eines Geschwindigkeitspotentials voraussetzt; man hat dann, wenn σ die Verdichtung, also

$$(37) \qquad \varrho = \varrho_0 (1 + \sigma) \quad , \qquad p = c^2 \varrho_0 (1 + \sigma)$$

ist, die beiden Gleichungen

$$(38) \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial t} + c^2 \sigma = 0 \quad , \qquad \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \Delta \varphi = 0$$

für σ und φ, und durch Elimination von σ zunächst die Gleichung für φ:

$$(39) \qquad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = c^2 \Delta \varphi \quad .$$

Sie liefert als Lösung allgemeine Wellen, hinsichtlich deren auf das bei den festen Körpern Gesagte verwiesen werden kann, ebenso wie in bezug auf die das Folgende betreffenden Einzelheiten.

Der einfachste Fall ist der der ebenen Luftwellen; hier wird man zweckmäßig die z-Achse senkrecht zu den Wellenebenen legen und hat dann

$$(40) \quad \varphi = f(z \mp c t) \, , \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = w = f'(z \mp c t) \, , \quad \sigma = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \pm \frac{1}{c} f'(z \mp c t) \; .$$

Die Welle ist also vom Charakter einer longitudinalen Verdichtungs- und Verdünnungswelle, und die Verdichtung ist überall und stets mit der jeweiligen Geschwindigkeit proportional, nämlich gleich dieser, dividiert durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Im übrigen bleiben beide, von ihren periodischen Schwankungen abgesehen, beim Fortschreiten konstant. — Das letztere ist nicht mehr der Fall bei den beiden nächst einfachen Fällen, den Zylinder- und den Kugelwellen; bei den Kugelwellen z. B. wird Grundgleichung und Lösung:

$$(41) \qquad \frac{\partial^2 (r \varphi)}{\partial t^2} = c^2 \cdot \frac{\partial^2 (r \varphi)}{\partial r^2} \quad , \qquad \varphi = \frac{1}{r} f(r \mp c t) \quad ;$$

Geschwindigkeit, Amplitude und Verdichtung nehmen also hier mit dem Fortschreiten reziprok linear ab. — Durch Übereinanderlagerung gleicher und entgegengesetzt fortschreitender ebener Wellen erhält man auch hier stehende Wellen; zur Realisierung kann die Reflexion an einer festen Wand dienen. Nicht so einfach ist die Erzeugung stehender Wellen anderer als ebenen Typs, indessen ann darauf hier nicht eingegangen werden.

Endliche Bewegung. Wenn die Bewegung so kräftig wird, daß man die Quadrate der Geschwindigkeit und der Dichteänderung beibehalten muß, wird das Problem komplizierter; es ist aber von RIEMANN, EARNSHAW und STOKES[2]

[1] G. G. STOKES, Phil. Mag. (4) **1.** 305. 1851. — [2] B. RIEMANN, Gött. Abh. **8.** 1860. — EARNSHAW, Proc. Roy. Soc. 1859; Trans. Roy. Soc. 1860. p. 133. — G. G. STOKES, Phil. Mag. (3) **33.** 1848.

so weit entwickelt worden, daß man den Vorgang in großen Zügen übersehen kann. Geht man nach RIEMANN von den EULERschen Gleichungen in der Form

$$(42)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial w}{\partial t} + w\,\dfrac{\partial w}{\partial z} = -\,\dfrac{dp}{d\varrho}\,\dfrac{\partial \log \varrho}{\partial z} \quad , \\ \dfrac{\partial \log \varrho}{\partial t} + w\,\dfrac{\partial \log \varrho}{\partial z} = -\,\dfrac{\partial w}{\partial z} \end{cases}$$

aus und setzt zur Abkürzung

$$(43)\quad \int \sqrt{\frac{dp}{d\varrho}}\,d\log\varrho = f(\varrho) \quad , \qquad f(\varrho) + w = 2r \quad , \qquad f(\varrho) - w = 2s \quad ,$$

so kann man aus ihnen die neuen Gleichungen

$$(44)\quad \begin{cases} dr = \dfrac{\partial r}{\partial z}\left\{dz - \left(w + \sqrt{\dfrac{dp}{d\varrho}}\right)dt\right\} \quad , \\ ds = \dfrac{\partial s}{\partial z}\left\{dz - \left(w - \sqrt{\dfrac{dp}{d\varrho}}\right)dt\right\} \end{cases}$$

ableiten; hat man r und s gefunden, so ergibt sich w und ϱ ohne weiteres. Von r aber kann man sofort aussagen, daß sein Wert mit der Geschwindigkeit $(\sqrt{dp/d\varrho} + w)$ vorwärts schreitet, und von s entsprechend, daß sein Wert mit der Geschwindigkeit $(\sqrt{dp/d\varrho} - w)$ rückwärts schreitet. Ist etwa die ursprüngliche Störung auf den Raum zwischen den Ebenen $z = a$ und $z = b$ beschränkt, sind also für $z < a$ und $z > b$ die Größen r und s gleich Konstanten r_1, s_1, r_2, s_2, so schreitet das Gebiet, in dem r variabel ist, vorwärts, das, wo s variabel ist, rückwärts, und in einem bestimmten Moment, der sich durch Lösung obiger Gleichungen finden läßt, werden sich beide Gebiete trennen und ein nunmehr störungsfreies Gebiet zwischen sich lassen. In der vorwärts schreitenden Welle ist $w = f(\varrho) - 2s_2$, und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist um so größer, je größer die Dichte ist; die Punkte mit größerer Dichte werden also die mit kleinerer Dichte überholen. Man kann sich das graphisch dargestellt denken, indem man z zur Abszisse, ϱ zur Ordinate macht und jeden Punkt der Kurve mit der Geschwindigkeit $(\sqrt{dp/d\varrho} + w)$ vorrücken läßt; die Kurve wird dann im kritischen Punkte senkrecht zur Abszissenachse, $\partial\varrho/\partial z$ und $\partial w/\partial z$ werden unendlich, und die obigen Formeln verlieren ihre Gültigkeit. Man hat es hier mit einer Unstetigkeitswelle (vgl. p. 717) zu tun, die man in Anwendung eines meteorologischen Ausdrucks als Böe bezeichnen kann.

Für eine allgemeine, ebene Welle folgt hieraus zugleich, daß sie beim Fortschreiten ihre Form, bildlich gesprochen, in Wahrheit ihre Dichteverteilung innerhalb einer Wellenlänge ändert. Es läßt sich nun zeigen, daß es, rein mathematisch betrachtet, eine bestimmte Beziehung zwischen Druck und Dichte gibt, bei der die fortschreitende Welle ihren Typus bewahrt; daß aber diese Beziehung in Wirklichkeit nie erfüllt ist, weder im isothermischen noch im adiabatischen Zustande. Eine fortschreitende Welle kann also nur durch äußere Kräfte permanent erhalten werden. — Was aus der sich selbst überlassenen Welle an der Unstetigkeitsstelle wird, läßt sich schwer sagen; es findet vielleicht Auflösung oder Reflexion oder etwas Ähnliches statt. In der Wirklichkeit wird es überhaupt kaum soweit kommen, da sich schon vorher das Druckgesetz ändern wird; bei den häufigsten, nämlich den sphärischen Wellen, reicht überdies schon die Divergenz hin, die Neigung zur Diskontinuität zu überwinden.

Auf die einzelnen Lösungen der Gleichungen für die Unstetigkeits- und Stoßwellen kann hier nicht eingegangen werden; es sei in dieser Hinsicht,

außer auf RIEMANNs und seiner Nachfolger Originalabhandlungen, auf die Darstellung bei RIEMANN-WEBER[1] verwiesen. Daselbst wird auch das von RIEMANN behandelte Beispiel mit seinen vier Fällen eingehend erörtert, sowie gezeigt, daß der von Lord RAYLEIGH (in seiner Theorie des Schalles) erhobene Einwand, die Formeln lieferten in gewissen Fällen einen Verlust oder gar einen Gewinn an Energie, nicht begründet ist; das Energieprinzip bleibt gewahrt, aber freilich gibt es Fälle, in denen der Bewegungsvorgang im Gase nicht umkehrbar ist; das Nähere hierüber gehört in die Thermodynamik.

In bezug auf weitere hiermit zusammenhängende Fragen sei auf Abhandlungen von TUMLIRZ[2] verwiesen; es wird dort u. a. der Unterschied zwischen Verdichtungs- und Verdünnungswellen näher verfolgt, die Änderung der Wellenlänge untersucht und gezeigt, daß in dem gewöhnlichen Falle, wo der Verdichtungswelle die Verdünnungswelle unmittelbar nachfolgt, die beiden Wellenverlängerungen sich gegenseitig aufheben, so daß in diesem Falle sich die Schwingungszahl mit der Fortpflanzung nicht ändert. Schließlich wird nachgewiesen, daß das Auftreten der Unstetigkeit, infolge der nunmehr veränderten Beziehung zwischen Molekulargeschwindigkeit (Druck) und Dichte zur Entstehung der rückläufigen Welle führt, und diese ist es auch, die den Verdichtungsstoß auflöst und wieder normale Zustände erzeugt. — Man vergleiche ferner die Diskussion über die Unmöglichkeit negativer (nach den Verdünnungen gerichteter) Stoßwellen in Gasen.[3]

Bei diesen und anderen verwickelteren Untersuchungen leistet eine Methode vortreffliche Dienste, die zuerst von HELMHOLTZ[4] dargelegt worden ist und auf der Wahrnehmung beruht, daß die hier maßgebenden Funktionen bei unendlich werdender Wellenlänge in das Potential übergehen, wobei den Massenpunkten hier die Erregungspunkte, den Massen hier die Intensitäten entsprechen u. s. w.; manche Eigenschaften des Potentials lassen sich demnach auf unser Geschwindigkeitspotential übertragen, namentlich das Theorem von GREEN. So ergeben sich z. B. folgende allgemeine Sätze: 1. Die Wellenbewegung in jedem allseitig begrenzten, von Erregungspunkten freien Raume kann stets dargestellt werden als ausgehend von Erregungspunkten, die nur längs der Oberfläche des Raumes in einer oder zwei einander unendlich nahen Schichten ausgebreitet sind. 2. In jedem Raume, dessen Dimensionen verschwindend klein gegen die Wellenlänge sind, können für das Geschwindigkeitspotential annähernd die Ausdrücke für das elektrische Potential benutzt werden. 3. Reziprozitätstheorem: Wenn in einem teils von endlich ausgedehnten festen Wänden begrenztem, teils unbegrenztem Raume Schwingungsbewegung im Punkte A erregt wird, so ist das Geschwindigkeitspotential in einem anderen Punkte B so groß, wie es in A sein würde, wenn die Erregung in B stattfände.

Einfluß von Reibung und Wärmeleitung. Der Einfluß der Reibung auf die Wellen in Gasen ist zunächst der, daß infolge der mit ihr verbundenen Zerstreuung von Energie die Intensität der Schwingungen beim Fortschreiten abnimmt und zwar, wenn n die Schwingungszahl und η die Reibungskonstante ist, nach dem Gesetz

$$e^{-4\pi^2 n^2 \eta^2 s / c^3} \quad ;$$

v. HELMHOLTZ[5] hat diese Formel aufgestellt und diskutiert; sie zeigt, daß die Schwächung desto bedeutender ist, je größer die Schwingungszahl ist; in Luft z. B. ist sie für langsame Schwingungen erst auf ungeheuren Strecken merklich,

---

[1] RIEMANN-WEBER, Die part. Diff.-Gl. d. math. Physik Braunschweig 1901. **2.** 469. — [2] O. TUMLIRZ, Lotos. Prag 1880; Wien. Ber. (2) **95.** 367. 1887. — [3] G. ZEMPLÉN, C. R. **141.** 710. 1905; **142.** 142. 1906. — HADAMARD, ibid. **141.** 713. 1905. — P. DUHEM, ibid. **141.** 811. 1905; **142.** 324. 377. 491. 612. 750. 1906. — JOUGUET, ibid. **142.** 831. 1034. 1906. — [4] H. v. HELMHOLTZ, CRELLEs Journ. **57.** 1. 1859; Wiss. Abh. **1.** 303. — [5] H. v. HELMHOLTZ, Verh. nat.-med. Vereins Heidelberg **3.** 16. 1863; Ges. Abh. **1.** 383.

für sehr rasche Schwingungen aber sehr beträchtlich; damit z. B. die Intensität auf die Hälfte herabsinke, muß der Wellenzug sich bei einer Schwingungszahl von

	440	7040	38016	450560
um	383545	1498	52,7	0,365 m

fortpflanzen. Soweit im freien Raume: ganz anders in einer zylindrischen Röhre, weil hier noch die Reibung an der Wandung hinzukommt, wofür der Röhrenradius r maßgebend ist. Hier lautet das Gesetz:

$$e^{-2\eta s\sqrt{\pi n}/(cr)} \quad ;$$

je enger die Röhre, desto beträchtlicher ist also die Schwächung. Dazu kommt aber hier noch eine andere Wirkung, die im freien Raume so gut wie unmerklich ist: die Abnahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, welche letztere hier nur noch den Wert

$$c' = c\left(1 - \frac{\eta}{2r\sqrt{\pi n}}\right) \tag{45}$$

hat, was bei engen Röhren um ein und selbst einige Prozente weniger bedeutet. — KIRCHHOFF[1] hat bald darauf die Untersuchung dahin ergänzt, daß er außer der Reibung auch die Wärmeleitung in Betracht zog. In der freien Luft wird auch hier die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nur in einem Grade, der den Quadraten der Amplitude und Dichteänderung entspricht, also unter gewöhnlichen Umständen gar nicht modifiziert; in zylindrischen Röhren gilt dagegen wieder die Formel (45), nur mit dem Unterschied, daß an die Stelle der Reibungskonstante η die Größe

$$\eta' = \eta + \left(\varkappa - \frac{1}{\varkappa}\right)\frac{\lambda}{\varrho c} \tag{46}$$

tritt, wo $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen, λ die Wärmeleitungsfähigkeit und s die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist; die Wärmeleitung wirkt also in gleichem Sinne wie die Reibung, und die Verminderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit kann in engen Röhren nicht unbeträchtlich werden.

Stehende Schwingungen in Pfeifen. Unter Pfeifen versteht man Röhren irgend welcher Form, in denen Luft (oder ein anderes Gas) in stehende Schwingungen versetzt wird. Was zunächst die zylindrischen Pfeifen betrifft, so gibt es gedeckte, bei denen nur das Erregungsende offen, das andere aber verschlossen ist; und offene, bei denen beide Enden offen sind. Bei gedeckten Pfeifen befindet sich an dem einen Ende ein Schwingungsbauch, d. h. ein Ort, wo die Verrückung ein Maximum, die Verdichtung null ist; an dem anderen ein Schwingungsknoten, d. h. ein Ort, wo die Verrückung null und entweder die Verdichtung oder die Verdünnung maximal ist. Die einfachste und langsamste Schwingungsart ist also die, bei der die Pfeifenlänge l eine Viertelwellenlänge ausmacht; bei der ersten Oberschwingung sind es $^3/_4$ Welle, bei der nächsten $^5/_4$ u. s. w.; die Schwingungszahlen gedeckter Pfeifen verhalten sich also wie die ungeraden Zahlen. Bei offenen Pfeifen wird man zunächst annehmen, daß an beiden Enden Bäuche liegen, die Grundschwingung entspricht daher einer Wellenlänge gleich der doppelten Pfeifenlänge, bei der ersten Oberschwingung ist es die einfache u. s. w.; hier sind also sämtliche Zahlen der Zahlenreihe Repräsentanten der Schwingungszahlen. Faßt man aber zwei gleich lange Pfeifen beider Arten zugleich ins Auge, so sieht man, daß bei der offenen schon die Grundschwingung doppelt so schnell

[1] G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **134**. 1868; Ges. Abh. p. 540. (Die entscheidende Formel, p. 554, ist hier vollständig verdruckt.)

ist, daß also, wenn man diese mit 2 bezeichnet, alle höheren ebenfalls durch gerade Zahlen repräsentiert werden; es ergibt sich also das Schema

gedeckt:	1		3		5		7	...	
offen:		2		4		6		8	...

Bei gleicher Länge gibt also die offene Pfeife doppelt so rasche Schwingungen. Der absolute Wert der Schwingungszahlen ergibt sich aus den Formeln:

$$\text{(47)} \qquad \text{gedeckt: } n_m = (2m-1)\frac{c}{4\lambda} \quad , \qquad \text{offen: } n_m = 2m\frac{c}{4\lambda} \quad ;$$

da für gewöhnliche Luft $c = 33\,300$ cm ist, muß man sehr lange Röhren anwenden, um langsame mechanische Schwingungen zu erhalten; schon bei Verkürzung auf 10 m erhält man mehr als 8 bezw. 16 Schwingungen in der Sekunde.

Während die obige einfache Theorie für gedeckte Pfeifen genau richtig ist, bedarf sie bei offenen Pfeifen einer nicht unwesentlichen Korrektur; es ist, nach mehreren teils verfehlten, teils unvollkommenen Ansätzen von POISSON, QUET, HOPKINS, DUHAMEL und MASSON[1], das Verdienst von HELMHOLTZ[2], diese exakte Theorie aufgestellt und eine wenigstens annähernde Lösung gegeben zu haben. BERNOULLI, EULER und LAGRANGE, die die primäre Theorie entwickelt hatten, nahmen an, daß die Verdichtung am offenen Ende null sei, daß also hier die natürliche Dichte herrsche; HELMHOLTZ weist darauf hin, daß allerdings die Dichte gleich derjenigen der Luft im freien, anstoßenden Raume sein müsse, die letztere aber selbst nicht die normale, sondern die veränderte der mit in Schwingung geratenen Luft sei. Oder anders aufgefaßt: die in der Pfeife bestehenden ebenen Wellen gehen im Öffnungsquerschnitt nicht plötzlich in vollkommen sphärische Wellen über, dieser Übergang erfolgt vielmehr allmählich, und es wird sich deshalb die Sache so verhalten, als ob die Röhre etwas länger wäre, als sie in Wahrheit ist; diese gedachte Länge L, die man die reduzierte Länge der Pfeife nennt, ermittelt HELMHOLTZ auf folgendem Wege. Es sei

$$\text{(48)} \qquad \varphi = \left(\frac{A}{k}\sin kx + B\cos kx\right)\cos 2\pi n t + \mathfrak{B}\cos kx \sin 2\pi n t$$

das Geschwindigkeitspotential der inneren, ebenen Wellen, dagegen

$$\text{(49)} \qquad \varphi = M\frac{\cos(kr - 2\pi n t)}{r}$$

das der äußeren, sphärischen Wellen; es findet sich dann zunächst, wenn Q der Röhrenquerschnitt ist und die Fläche der Öffnung F als sehr klein gegen das Quadrat der Wellenlänge angenommen wird:

$$\text{(50)} \qquad AQ = -2\pi M \quad , \qquad kAQ = -2\pi\mathfrak{B} \quad .$$

Zwischen A und B läßt sich keine allgemeine, von der Form der Mündung unabhängige Beziehung aufstellen; nur läßt sich zeigen, daß, wenn Q/F endlich ist, A/B von gleicher Ordnung wie F ist; nun wird gesetzt:

$$\text{(51)} \qquad \frac{B}{A} = -k \operatorname{tg} kL \quad .$$

Der schwierigste Teil der Aufgabe ist nun der, die mit diesen Beziehungen verträgliche Form der Röhre zu ermitteln, die nicht etwa von vornherein gegeben

[1] S. D. POISSON, Mém. de l'Acad. des Sciences 1817. T. II. p. 305. — QUET, LIOUV. Journ. **20.** 1. — W. HOPKINS, Trans. Cambr. phil. Soc. **5**; POGG. Ann. **44.** 246. 603. 1838. — DUHAMEL, LIOUV. Journ. **14.** 49. — A. MASSON, Ann. chim. phys. (3) **40.** 418. 1854. —
[2] H. v. HELMHOLTZ, CRELLEs Journ. **57.** 1. 1859; Wiss. Abh. **1.** 302.

sein darf; es gelingt das durch eine geistvolle Übertragung der GREENschen Sätze auf die Wellenbewegung (s. oben). Unter den Formen, die sich finden, ist eine, die von einem vollständigen Zylinder mit voller Öffnung nur äußerst wenig abweicht (maximale Schwankung des Radius 2 $^0/_0$, und nur auf einem ganz kurzen Stücke mehr als 1 $^0/_0$); für sie wird die Längenkorrektion gleich $\pi/4 = 0{,}785$ des Radius; die eines vollständigen Zylinders muß ein klein wenig größer sein. Andererseits findet sich — eine glänzende Probe auf die Richtigkeit der Theorie — eine Form, bei der die Korrektion null wird: ein an der Mündung schwach trompetenförmig derart erweiterter Zylinder, daß $F = 2Q$ ist; hier vollzieht sich eben die Umwandlung der ebenen in die sphärischen Wellen gerade in dem letzten, sich erweiternden Stücke der Röhre.

Ist sonach bei den zylindrischen Pfeifen die Länge die wesentlich maßgebende Größe, so spielt doch für gewisse Fragen auch der Querschnitt, sowohl nach Form als auch nach Größe, eine nicht unwichtige Rolle. Es hängt das hauptsächlich mit der inneren Reibung der Gase, sowie mit ihrer äußeren Reibung an der Wandung zusammen, deren Material und Oberflächenbeschaffenheit demnach ebenfalls in Betracht kommt. Die vorteilhafteste Weite einer Pfeife für die Wiedergabe einer ihr zugeführten Schwingung ist nach HELMHOLTZ[1] durch die Formel

$$r^3 = \frac{m k \lambda^2 \sqrt{\lambda}}{16 \pi \sqrt{\pi c}} \tag{52}$$

bestimmt, wo m die Ordnungszahl des Tones und λ die Wellenlänge ist; hieraus folgt, daß weitere Pfeifen für langsame, enge für raschere Schwingungen vorteilhafter sind, was man erfahrungsgemäß längst wußte, aber theoretisch nicht zu deuten wußte. Schließlich ergibt sich hieraus, daß gerade die „Form" der Welle, die sich ja durch die Kombination von lauter Sinuswellen verschiedener Ordnung bildet, wesentlich durch Weite und Material der Röhre bezeichnet wird.

Weicht die Pfeife von der zylindrischen Form ab, aber nur wenig, d. h. bewegt sich der Querschnitt in variabeln, aber engen Grenzen, so kann man sich nach Lord RAYLEIGH[2] für die, im Vergleich mit der streng zylindrischen Pfeife erforderliche Längenkorrektion der angenäherten Formel

$$\delta L = \int_0^L \cos \frac{2\pi z}{L} \frac{\delta Q}{Q_0} dz \tag{53}$$

bedienen. Aus ihr folgt, daß die Schwankung des Querschnitts nahe einem Knoten oder Bauche am kräftigsten wirkt, daß sie dagegen in den Punkten mitten dazwischen ohne Einfluß ist; im Knoten wirkt eine Vergrößerung des Querschnitts verkleinernd, im Bauche vergrößernd auf die Schwingungszahl. Besonders wirksam ist danach die Ausbauchung oder Einschnürung einer Pfeife in ihrer Mitte; viel geringer ist dagegen der Einfluß gleichförmiger schwacher Konizität.

Für Pfeifen von stärkerer konischer Form kann man die Theorie nicht mehr aus der der zylindrischen Pfeifen ableiten; man muß hier von der Grundgleichung (41) für sphärische Wellen ausgehen und beachten, daß ein Kegel, in dessen Scheitel die Erregung stattfindet, ein Ausschnitt aus der Kugel ist. Die Beziehung zwischen Pfeifen- und Wellenlänge bleibt dieselbe wie bei zylindrischen Pfeifen, dagegen ist die Lage der Knoten und Bäuche wesentlich verändert. So muß man z. B., um zwei Pfeifen von gleicher Periode zu erhalten, eine konische Pfeife nicht halbieren, sondern näher am engeren Ende zerschneiden. Dazu

[1] H. v. HELMHOLTZ, a. a. O., p. 260 (CRELLE) bezw. 386 (Wiss. Abh.). — [2] Lord RAYLEIGH, Theorie des Schalles 2. 79. Braunschw. 1880.

kommen dann noch die Modifikationen infolge des Auftreffens der Schwingungen auf die konische Wandung, die Reflexion daselbst u. s. w.; es sei in bezug hierauf auf die Darstellung von Lord RAYLEIGH[1] verwiesen.

Auch auf kubische, d. h. nach allen drei Dimensionen gleichmäßig ausgebildete Pfeifen läßt sich die modifizierte Potentialtheorie anwenden, und es ist HELMHOLTZ[2] unter gewissen Annahmen gelungen, die Lösung anzugeben; die Wellenlänge soll groß gegen die Dimensionen, und die Fläche der Öffnung s soll klein gegen die Oberfläche des Hohlkörpers sein. Für kreisförmige Öffnung ergibt sich dann als Schwingungszahl, wenn V das Volumen des Hohlraumes ist:

(54) $$n = \frac{c \sqrt[4]{s}}{\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi^5}\sqrt{V}} ,$$

also für normale Luft, wenn Längen in mm ausgedrückt werden:

(55) $$n = 56174 \frac{\sqrt[4]{s}}{\sqrt{V}} ,$$

sie ist also mit der vierten Wurzel aus der Öffnungsfläche direkt und mit der Quadratwurzel aus dem Volumen umgekehrt proportional. Für elliptische Öffnung wird, wenn R die große Achse, ε die Exzentrizität und K das ganze elliptische Integral erster Gattung für den Modul ε ist:

(56) $$n = \sqrt{\frac{\pi}{2K\sqrt[4]{1-\varepsilon^2}}} \cdot \frac{c\sqrt[4]{s}}{\sqrt[4]{\pi^5}\sqrt{2V}} ;$$

bei gleicher Fläche wird also hier die Schwingungszahl etwas größer. Auch für eine Pfeife mit zwei Öffnungen lassen sich Lösungen angeben; sind diese z. B. kongruent, so ist die Schwingungszahl im Verhältnis $\sqrt{2}:1$ größer als bei einer einzigen Öffnung.

Weitere Probleme. Die Wellenbewegung in Gasen bietet außer den obigen Hauptfragen noch eine ganze Reihe von Einzelproblemen dar, die hier nur aufgeführt werden können: das Auftreffen von Wellen auf Hindernisse und die dabei sich einstellenden Vorgänge, namentlich die Reflexion der Wellen; ihre Brechung, Interferenz und Beugung unter bestimmten Umständen; ihre Dämpfung mit der Zeit und ihre Absorption im Medium, in dem sie fortschreiten. Alle diese Probleme werden besser, zumal sie großenteils nichts spezifisch Aerodynamisches an sich haben, in der allgemeinen Wellenlehre behandelt, wie sie als Grundlage der „Akustik" den zweiten Band dieses Handbuchs eröffnen soll.

In noch höherem Maße ist dies notwendig in bezug auf die experimentelle Bearbeitung aller hierher gehörigen Fragen; diese experimentelle Methodik ist nämlich fast durchweg spezifisch akustischen Charakters, und es ist kaum möglich, einzelnes, was nicht direkt in die Akustik gehört, davon loszulösen.

d) Atmosphärische Bewegungen.

Die wichtigste Anwendung erfährt die Aerodynamik in der Dynamik der Atmosphäre der Erde. Da diese Lehre zur Geophysik oder Meteorologie gehört, muß hier davon abgesehen werden, auf ihre spezifisch meteorologische Grundlegung oder gar auf die Einzelheiten, die begreiflicherweise überaus mannigfaltiger und verwickelter Natur sind, einzugehen; man vergleiche darüber die Lehrbücher und Zeitschriften jener Disziplin. Hier kann es sich nur um die

[1] Lord RAYLEIGH, a. a. O., p. 129. — [2] H. v. HELMHOLTZ, a. a. O. (Wiss. Abh. 1. 315. 372).

kurze Aufführung derjenigen Probleme handeln, die ein rein physikalisches Interesse darbieten; und auch das ist insofern recht mißlich, als die Grenzen der Thermodynamik gerade hier fast überall hart gestreift werden.

Die Sache läge relativ einfach, wenn es sich bei den atmosphärischen Bewegungen lediglich um Strömungen handelte. Diese müßten alsdann senkrecht auf den Isobaren stehen, also die Richtung der sogen. Gradienten einhalten. In Wahrheit wird diese Richtung fortwährend modifiziert, und in vielen Fällen der Strömungscharakter überhaupt teilweise oder gänzlich verwischt; an seine Stelle treten teils Wirbel-, teils Wellenbewegungen. Die Ursache ist eine mehrfache: die Trägheit der Luftteilchen, die Achsendrehung der Erde, die Schwerkraft, die Bildung von Diskontinuitätsflächen, deren Auflösung durch die Reibung, wobei sich Wirbel bilden, die im allgemeinen stetige, unter Umständen aber ebenfalls sprungweise Verschiedenheit von Temperatur und Feuchtigkeit u. s. w.

Trägheit und Erddrehung sind zwei Faktoren, die man am besten zusammenfassend betrachtet. Was wir nämlich beobachten, ist nicht die wahre, sondern die scheinbare Bahn der dem Beharrungsvermögen folgenden Luftteilchen auf der ruhend gedachten Erde. Um diese zu bestimmen, hat man offenbar ganz analog vorzugehen, wie beim Problem des FOUCAULTschen Pendels (p. 415); in der Tat hat man auch hier eine „ablenkende Kraft der Erddrehung", die, wenn ω deren Winkelgeschwindigkeit und ϑ die Polhöhe ist, sich auf einen Wind von der Geschwindigkeit v mit dem Betrage

$$K = 2\, v\, \omega \sin \vartheta \tag{57}$$

äußert. Von verschiedenen Vorversuchen abgesehen, ist es nun das Verdienst von SPRUNG und ROTH, auf dieser Grundlage theoretisch abgeleitet zu haben, wie sich ein Teilchen auf der rotierenden Erde scheinbar bewegen muß, wenn es nur der Trägheit unterworfen ist und wenn Schwere und Reibungswiderstände es beeinflussen. Das Resultat SPRUNGs ist folgendes: Die „Trägheitsbahn" ist in der Nähe des Nordpols ein rechts herum (am Südpol links herum) in 12 Stunden beschriebener Kreis vom Radius $\varrho = v/2\,\omega$, in der Breite $+\,\varphi$ ein nach rechts beschriebener Kreis mit dem Radius $\varrho = v/(2\,\omega \sin \varphi)$, der sich aber, da sich während der Bahn ϱ mit φ ändert, nicht schließt, so daß die Bahn sich in eine immer mehr nach links geratende Schleifenlinie verwandelt. ROTH untersucht allgemeinere Fälle und erhält daher auch kompliziertere Kurven: Kreisevolventen, Spiralen und deren Verzerrungen. In Wahrheit beschreiben die Winde nicht Trägheitsbahnen und folglich stimmen die Beobachtungen zahlenmäßig nicht mit der Theorie überein; qualitativ aber wird die Theorie bestätigt: Auf der nördlichen Halbkugel werden die Winde nach rechts vom Gradienten abgelenkt, und zwar desto stärker, je höher die geographische Breite und je kleiner die Reibung ist. Dies ist das sogen. BUYS-BALLOTsche Gesetz, das wohl zuerst in den fünfziger Jahren (von GALTON, REDFIELD, COFFIN u. A.) erkannt, von BUYS-BALLOT klar ausgesprochen, aber erst später theoretisch begründet worden ist. Hierzu bedurfte es einer wirklichen mathematischen Theorie, und eine solche ist wohl zuerst von FERREL entwickelt worden. Sie gipfelt, soweit sie hier interessiert, in der Gleichung für den Druck p als Funktion der Polhöhe und des Radiusvektors r:

$$\frac{p}{\varrho} \log \frac{p}{p_0} = r^2 \omega^2 \left(\frac{13}{18} - \frac{2}{9 \sin^2 \vartheta} - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \right) \quad , \tag{58}$$

wo ϱ die Dichte und p_0 der Luftdruck am Äquator ist. Durch die hier noch nicht berücksichtigten Reibungskräfte erfährt die Formel freilich eine nicht unwesentliche Komplikation; es läßt sich aber schließlich folgender Satz aufstellen: Vom 35. Breitengrad strömt die Luft einerseits, stark nach Westen abgelenkt, zum Äquator, andererseits, stark nach Osten abgelenkt, zu den Polen; an allen

drei Stellen, d. h. unter 0^0, 35^0 und 90^0 herrscht horizontale Windstille; dagegen herrscht im Äquator und an den Polen aufsteigender, unter 35^0 absteigender Luftstrom. Alles das gilt für die untere Schicht der Atmosphäre; in der oberen findet entsprechende Rückströmung statt. Die Einteilung der Erde in die verschiedenen Zonen, Passatzone, Kalmengürtel u.s.w. ergibt sich so ganz ohne Zwang.

Nachdem so die Lehre von der „allgemeinen Zirkulation der Atmosphäre" wissenschaftlich begründet war, hat sich eine reiche Literatur darüber entwickelt, die die Resultate FERRELS teils ergänzt, teils umgestaltet, teils auch geradezu durch neue ersetzt hat; namentlich sind die Arbeiten von GULDBERG und MOHN, OBERBECK, MARCHI, V. SIEMENS, Lord RAYLEIGH, CHREE, BRILLOUIN, MARGULES, V. BEZOLD zu nennen. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Diskussion der Sätze von der Erhaltung der Energie und von der Erhaltung des Rotationsmoments im Luftmeere, sowie die Betrachtung der mittleren Schicht, in der die Mischung der unteren und oberen Teilchen stattfindet, und wo sich der Übergang von den Strömungen zu den Rückströmungen vollzieht.

Einen weiteren, sehr wesentlichen Schritt vorwärts bedeutet eine Reihe von Abhandlungen H. V. HELMHOLTZ'. Es wird gezeigt, daß die Bewegungen in der Atmosphäre viel mäßigere sind, als sie sein müßten, und daß hierzu Reibung und ähnliche Ursachen nicht ausreichen. Vielmehr sind als maßgebend Diskontinuitätsflächen heranzuziehen, die sich in der Hauptsache in den oberen Grenzen des tropischen Kalmengürtels bilden, in nördlicher Richtung schräg gegen die Erdoberfläche anlaufend; die Mischungsschicht muß dann schräg aufsteigen, und es müssen von Süden und Norden neue Massen an die Grenzfläche heranrücken; diese Erneuerung der Unstetigkeitsfläche wird sich also vornehmlich in den unteren Luftschichten abspielen. Am wichtigsten aber ist die Erwägung, daß sich in der Diskontinuitätsfläche ein Phänomen entwickeln muß, das den vom Winde auf dem Meere erzeugten Wellen ganz analog ist und das man wegen der hier natürlich kolossalen Wellenlängen als atmosphärische oder Luftwogen bezeichnen kann. Ihre Richtung ist zunächst westöstlich, bei der Annäherung an die Erdoberfläche tritt aber, ähnlich wie bei den Wasserwellen am Strande, eine Umbiegung ein, und schließlich werden die Wogen, aus nordwestlicher Richtung auflaufend, am Boden zerschellen. Entspricht dies der Brandung an den Küsten, so wird bei zu groß werdenden Geschwindigkeiten auch eine symmetrische Brandung im freien Luftmeere, analog den Schaumköpfen, eintreten können. In beiden Fällen aber führt die Wogung zu einer ausgiebigen Mischung und schließlich zur Wirbelbildung, also zu den Phänomenen des Zyklons und Antizyklons, d. h. des durch die Erddrehung bewirkten Wirbels um eine Achse minimalen bezw. maximalen Druckes, sowie, bei lokaler Aufteilung, zu den Tornados und ähnlichen Erscheinungen. Auf die Theorie dieser Details kann hier nicht eingegangen werden (über den Zyklon vergleiche man auch oben p. 1068).

In neuester Zeit hat BJERKNES mit Erfolg die allgemeine Feldtheorie und insbesondere den Begriff der Zirkulation auf die atmosphärischen Bewegungen angewandt. Der Fundamentalsatz läßt sich durch die Formel

$$\frac{dZ}{dt} = -\int \frac{dp}{\varrho} - 2\,\omega \frac{dS}{dt} - R \tag{59}$$

für die Zirkulation einer Kurve relativ zur rotierenden Erde aussprechen, wo S die von der Projektion der Kurve auf die Äquatorebene eingeschlossene Fläche und R eine aus der Reibungstheorie bestimmbare Größe ist. Aus ihr ergeben sich die Gesetze der Luftbewegung in sehr befriedigender Weise; insbesondere seien die folgenden beiden Sätze angeführt: Eine horizontale Kurve, die sich zusammenzieht, erhält zyklonische, eine sich ausdehnende antizyklonische Zirkulation. Eine Kurve, die ursprünglich vertikal ist und nachher in geneigte Lage kommt, wird der Wirkung einer zirkulationserregenden Kraft ausgesetzt, deren Richtung

in bezug auf die Projektion der Kurve auf die Erdoberfläche antizyklonisch ist. — Im einzelnen lassen sich dann Passate, Monsun, Land- und Seewind, Berg- und Talwind u. s. w. ableiten.

In der Natur sind die skizzierten Vorgänge in reichem Maße beobachtet und qualitativ und quantitativ beschrieben worden; namentlich gilt dies von den Strömungen und den Wirbeln; auch experimentelle Nachahmung im kleinen hat man wiederholt mit einigem Erfolg versucht. Was die Luftwogen betrifft, so sind sie an sich natürlich nicht sichtbar, da sie ja in Dichteschwankungen bestehen;



Figur 450.

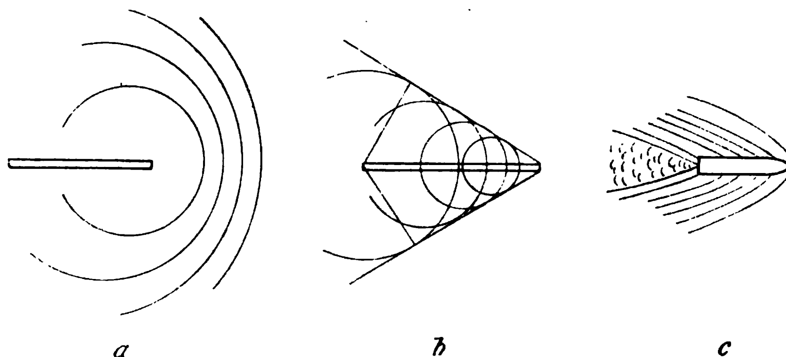
sie werden es aber zuweilen wegen der damit verbundenen periodischen Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen, in welchem Falle man die bekannten Reihen paralleler Wolkenstreifen am Himmel erblickt; auch in den sogen. Windböen gibt sich jene Periodizität zu erkennen. Durch die Tatsache, daß diese Erscheinungen Vorzeichen von Stürmen sein können, wird die Theorie des weiteren bestätigt. In wissenschaftlicher Weise sind die Windwogen in neuester Zeit mehrfach studiert worden, am erfolgreichsten wohl von TOEPLER, der sie mit seinem Variometer (p. 157) direkt photographierte; eine Probe gibt Figur 450.[1]

[1] Literatur zur Dynamik der Atmosphäre: BUYS-BALLOT, POGG. Ann., Erg.-Bd. **4.** 559. 1854. — W. FERREL, Meteor. Researches I, U. S. COAST SURVEY, Wash. 1877; II, ib. 1878 (die Untersuchungen gehen bis auf 1859 zurück). — GULDBERG u. MOHN, Öst. Meteor. Ztschr. 1877. p. 258. — A. SPRUNG, Ann. d. Hydrogr. 1880. p. 603; Met. Ztschr. **17.** 161. 276. 1882; **26.** 1891; Lehrb. d. Met. Hamb. 1885. — COFFIN, The winds of the globe. Wash. 1875. — GALTON, Proc. Roy. Soc. **12.** 385. — GULDBERG u. MOHN, Etudes s. l. mouv. de l'atm. Christ. 1876 u. 1880. — A. OBERBECK, WIED. Ann. **17.** 128. 1882; Berl. Ber. 1886. p. 383 u. 1129. — MARCHI, Ann. della met. 1882: Ann. Uff. met. 1886 u. 1889; Rend. Lomb. 1890; Öst. met. Ztschr. 1884. p. 278. — W. v. SIEMENS, Berl. Ber. 1883; 1886. p. 261; 1890. p. 629; WIED. Ann. **20.** 108. 1883; **28.** 263. 1886; **42.** 257. 1891. — W. v. BEZOLD, Berl. Ber. 1888. p. 485 u. 1189; 1890. p. 355. — H. v. HELMHOLTZ, Berl. Ber. 1888. Nr. 26; 1889. p. 761; 1890. Juli; WIED. Ann. **41.** 641. 1890; Ges. wiss. Abh. **3.** — F. ROTH, Rep. d. Phys. **22.** 354; **23.** 1. 454. 553; **24.** 90. 648. 1886—88. — C. CHREE, Proc. Edinb. math. Soc. **7.** 29; **8.** 43. 1889/90. — Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) **29.** 173. 1890. — M. MARGULES, Wien. Ber. **99.** II. 204. 1890; **101.** IIa. 597. 1892; **102.** IIa. 11. 1893. — F. POCKELS, Met. Ztschr. 1893. p. 9. — E. OEKINGHAUS, Arch. der Math. u. Phys. (2) **12.** 274. 1893. — E. v. OPPOLZER, Met. Ztschr. **11.** 274. 1894. — O. RAUSENBERGER, Progr. Adlerflycht-Sch. Frankf. 1895. — M. TOEPLER, WIED. Ann. **57.** 472. 1896; Ann. d. Phys. **12.** 787. 1903. — R. EMDEN, WIED. Ann. **62.** 374. 1897. — N. EKHOLM, Met. Ztschr. **14.** 448. 1897. — J. H. WEST, Verh. phys. Ges. Berl. **17.** 33. 1898; WIED. Ann. **65.** 943. 1898. — M. BRILLOUIN, Ann. chim. phys. (7) **12.** 145. 1897. — V. BJERKNES, Svensk. Vet.-Ak.-Handl. **31.** 1. 1899; Phys. Ztschr. **1.** 215. 1900; Öfv. Svensk. Vet. Akad. Förh. **58.** 739. 775. 1901. — M. BRILLOUIN, Mémoires (Sammlung) etc. Paris 1900. — M. MARGULES, Jahrb. Zentr.-Anst. Met. Wien 1903. — Experimente u. s. w.: VETTIN, POGG. Ann. **102.** 246. 1857; Met. Ztschr. **1.** 227. 271. 1884. — WEYHER, C. R. **104.** 494. 1887. — Über Strudel, Tromben, Wirbelstürme u. s. w. Paris 1887. — Ferner COLLADON, FAYE, DECHEVRENS u. A., C. R. 1886—87. — SCHWEDOW, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (8) **18.** 279. 1886. — EHRENBERG, Trägheitsglobus (Beitr. zur Geophysik **3.** 217. 1897). — Wegen alles weiteren vergleiche man die Meteorologische Zeitschrift, das Werk von ASSMANN und BERSON „Wissenschaftliche Luftfahrten", das Handbuch der Geophysik von S. GÜNTHER und ähnliche Werke.

e) Bewegung fester Körper in Gasen.

Von Erscheinungen dieser Art ist schon mehrfach die Rede gewesen. So sind Formeln für den senkrechten Fall und den schiefen Wurf mit Rücksicht auf den Luftwiderstand im Artikel „Fall und Wurf“, p. 378, Formeln für den Einfluß der Luft auf das Pendel, daselbst p. 405 angegeben. Einer allgemeinen Untersuchung des hydrodynamischen Widerstands, deren Ergebnisse zum Teil, wie dort bereits bemerkt, auch für Gase gültig sind, ist der Artikel „Gemeinschaftliche Bewegung fester und flüssiger Körper“ (p. 1011) gewidmet. Den Gasen eigentümlich sind namentlich solche Fälle, in denen sich die Variabilität der Dichte des umgebenden Mediums in ihrem Einfluß auf die Bewegung des festen Körpers in hervorragendem Grade geltend macht, was insbesondere bei großen Geschwindigkeiten des festen Körpers der Fall ist, weil die Teile des Gases alsdann nicht Zeit haben, vollständig auszuweichen. Eine hierher gehörige Klasse von Erscheinungen ist die der raschen Schwingungen eines festen Körpers in Luft. Von welcher Wichtigkeit dieselbe ist, erhellt schon daraus, daß die Verdichtungen und Verdünnungen der Luft es sind, die die Schwingungen des festen Körpers fortpflanzen und somit eigentlich erst den Schall erzeugen; gleichzeitig aber ergibt sich aber auch die Zugehörigkeit dieser Erscheinungen zur Akustik. Hier sei nur der Vergleichung halber bemerkt, daß, wenn man in ähnlicher Weise wie bei Flüssigkeiten die Geschwindigkeitspotentiale bildet, diese hier komplizierter als dort werden.

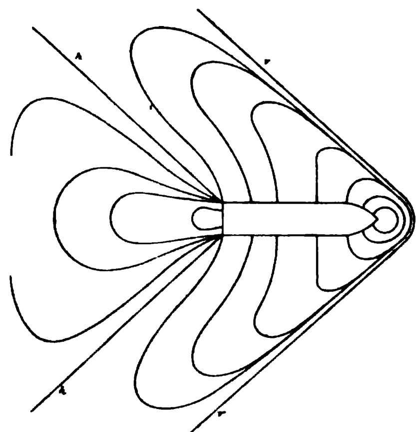
Ein anderer Fall ist die Verdichtung der Luft, welche durch ein Geschoß in seiner Umgebung erzeugt wird. Diese theoretisch interessante



Figur 451.

und praktisch wichtige Erscheinung hat ihrer experimentellen Schwierigkeiten halber die Physiker lange vergeblich beschäftigt, bis es Mach und Salcher gelungen ist, das Problem theoretisch und experimentell in überraschend befriedigender Weise zu lösen. Denkt man sich einen Zylinder seiner Achse entlang durch die Luft fortschreitend, so wird seine Spitze unausgesetzt Verdichtungswellen erzeugen. Diese werden, wenn die Geschoßgeschwindigkeit der Schallgeschwindigkeit nachsteht, sich zerstreuen (Figur 451 *a*), dagegen wenn jene diese übertrifft, sich kreuzen und einen Verdichtungskegel erzeugen (Figur 451 *b*). Ein begrenztes Verdichtungsgebiet wird man also nur erhalten, wenn man Geschoßgeschwindigkeiten von mehr als 340 m anwendet, und in dem Sinus des halben Öffnungswinkels des Kegels wird man alsdann das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit zur Geschoßgeschwindigkeit haben. Dieses theoretische Resultat wurde nun durch Versuche mit Gewehr- und Kanonenkugeln bestätigt, bei denen die

nach der Schlierenmethode sichtbar gemachte Luftverdichtung durch elektrische Momentphotographie fixiert wurde; nur zeigte sich, infolge der abweichenden Geschoßgestalt, statt des Kegels ein Hyperboloid, ferner traten ähnliche, aber schwächere Grenzen auch am Rande und Boden des Geschosses auf, und schließlich zeigte sich der Kanal hinter dem Geschoß von Wirbeln nachströmender Luft erfüllt (Figur 451 *c*). Endlich sind in Figur 451 *d* die Linien gleichen Druckes dargestellt. Im übrigen, namentlich hinsichtlich der Berechnung und der „elektrochemischen" Darstellung der Linien gleichen Druckes, sei auf die genannten Abhandlungen verwiesen; auf das akustische wird im II. Bande zurückgekommen werden.


Figur 451 *d*.

Durch die MACHsche Entdeckung klärt sich zugleich die seit langem bekannte Anomalie in dem Gesetz auf, nach dem der Luftwiderstand mit der Geschwindigkeit variiert. Aus dem Prinzip der hydrodynamischen Ähnlichkeit einerseits, aus einfachen, zum Teil schon von NEWTON herrührenden kinetischen Betrachtungen andererseits folgt nämlich, daß der Widerstand mit dem Quadrat der Geschwindigkeit wachsen muß. In der Tat wird dieses Gesetz durch die Erfahrung in weitem Bereich bestätigt. Für sehr kleine Geschwindigkeiten allerdings, etwa unter 0,1 m/sec, gilt das (in das quadratische dann bei Steigerung der Geschwindigkeit allmählich übergehende) lineare Gesetz; aber das ist leicht verständlich, da hier Zeit zum Ausweichen der Luft vorhanden ist und deshalb nur eine gewisse äußere Reibung in Betracht kommt; vielleicht tritt in solchen Fällen auch eine Umhüllung des Körpers mit einer stagnierenden Luftschicht ein. Sehr auffallend dagegen ist die Änderung des Gesetzes bei Erreichung der normalen Schallgeschwindigkeit, d. h. 333 m/sec: hier wächst der Luftwiderstand fast plötzlich viel rascher, und von etwa 400 m/sec an gilt zwar wiederum das quadratische Gesetz, aber mit einem viel größeren Proportionalitätsfaktor, nämlich einem zwei bis dreimal so großen. Es ist einleuchtend, worin die Ursache dieser Zunahme liegt: eben in der Bildung der konischen Kopfwelle, die mit ihren periodischen Verdichtungen und Verdünnungen der einfachen Verdichtung an Widerstand weit überlegen ist. LORENZ hat für den Übergang aus seiner oben p. 1346 erwähnten Theorie eine Formel abgeleitet, die freilich an der kritischen Stelle einen plötzlichen Sprung ergibt, aber mit Rücksicht auf die wirklichen Verhältnisse leicht ergänzt werden kann; eine Formel, die dann weiterhin auch eine allmähliche Wiederabnahme des Koeffizienten, in Übereinstimmung mit neueren Versuchen, ergibt. — In bezug auf die übrige Literatur muß auf p. 379—380 sowie auf CRANZ und FINSTERWALDER verwiesen werden; als neueste Versuche seien noch die von MALLOCK angeführt, die sehr hohe, bis zu 1400 m/sec gehende, mit Aluminiumgeschossen erzielte Geschwindigkeiten betreffen, mit dem ballistischen Pendel gemessen wurden und für hohe Geschwindigkeiten etwa das Gesetz der 2,2. Potenz ergaben.

Von den übrigen Beziehungen des Widerstands ist die zur Dichte der Luft linear, die mit der luftverdrängenden Oberfläche des Körpers im Prinzip auch wohl linear, in Wahrheit aber etwas schwächer, so daß der auf die Flächeneinheit reduzierte, spezifische Widerstand für größere Flächen etwas kleiner wird; es liegt das aber wahrscheinlich an sekundären Einflüssen. Ferner muß nach der allgemeinen Theorie eine beschleunigte Bewegung größeren Widerstand er-

fahren als gleichförmige von derselben mittleren Geschwindigkeit; es läßt sich aber hierüber nach den bisherigen Versuchen noch nichts Sicheres sagen. Sehr verwickelt ist der Einfluß der Form des Körpers, und die Literatur hierüber, namentlich über die günstigste Gestalt von Geschossen, ist begreiflicherweise sehr groß, wie man bei CRANZ und FINSTERWALDER findet; die günstigste Form scheint, wie angeführt sei, die „ogivale", d. h. im Meridianschnitt einem gotischen Spitzbogen ähnelnde zu sein, und hier wiederum die „sehr schlanke" Form. Für ebene Vorderflächen ist die Kreisform die günstigste. Bei Schiefstellung gilt im Prinzip das Gesetz des Quadrats des Neigungssinus; jedoch hängt es von der Art der Bewegung ab, inwieweit sich dieses Gesetz wirklich geltend macht und nicht vielmehr so völlig verdeckt wird, daß der Widerstand scheinbar unabhängig von der Lage der Scheibe ist; man vergleiche hierüber und über alles andere auch das unten zitierte Buch von F. v. LÖSSL, sowie das Werk von LANGLEY.

In neuerer Zeit sind übrigens diese Fragen, außer für die Ballistik, noch für ein anderes Gebiet von Bedeutung geworden, nämlich für die Motorwagen von Schnellbahnen, für Schiffe und Luftschiffe. Bei elektrischen Schnellbahnen z. B. würde der Luftwiderstand bei ebener Stirnfläche den größten Teil der Energie verzehren; er läßt sich aber, worüber man z. B. die Versuche von W. REICHEL vergleiche, durch parabolische Gestaltung der Stirnfläche auf $^1/_3$ herabdrücken.

Was schließlich den Zahlenfaktor betrifft, d. h. den Luftwiderstand für 1 qm Fläche und 1 m/sec Geschwindigkeit, so würde sich aus der Theorie der diskontinuierlichen Flüssigkeitsbewegungen (KIRCHHOFF) der Wert 55 g ergeben; in Wahrheit haben die Messungen größere, aber untereinander, zum Teil infolge der verschiedenen Methoden sehr abweichende Werte ergeben, nämlich 80 bis 120 g. Man vergleiche hierzu auch ein Referat von BRYAN über Arbeiten von LE DANTEC (freier Fall) und CANOVETTI (schiefe Ebene), wo sich als Faktoren die Werte 80—90 ergaben, die sich für Halbkugeln und Kegel bedeutend reduzieren. Bei Fallversuchen an seinem Turm erhielt EIFFEL den Wert 60.

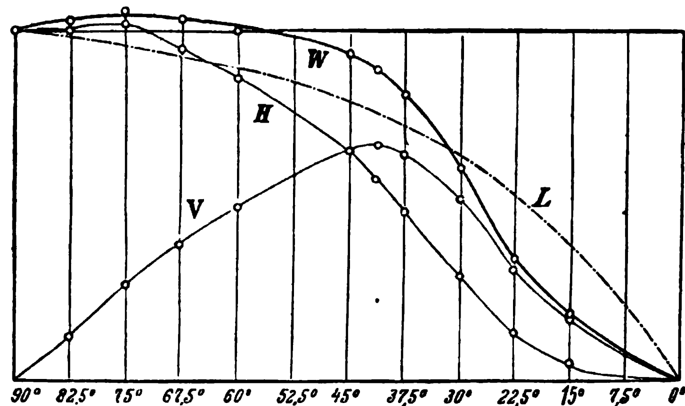
Soweit die fortschreitende Bewegung. Für die experimentelle Bearbeitung bietet sie leicht ersichtliche Schwierigkeiten, und es ist daher als ein wesentliches Verdienst SCHELLBACHs zu bezeichnen, daß er zuerst drehende Bewegungen ins Auge faßte und zur Ermittelung des Luftwiderstands bei ihnen einen geeigneten Apparat konstruierte; mit diesem sind dann von verschiedenen Beobachtern Messungen gemacht und schließlich das Ganze von THIESEN bearbeitet worden. Das Prinzip des Apparats ist, daß die Achse, um die sich an zwei Armen zwei Versuchskörper in horizontaler Ebene drehen, durch ein Laufwerk unter Vermittelung zweier schraubenförmig gebogener Gabeln erregt wird, und daß die in ihnen laufenden Übertragsröllchen vermöge der Wirkung der Gabeln als schiefer Ebenen zugleich einen Druck auf die Achse ausüben; dieser Druck wird von einem großen Aräometer, auf dem die auch vertikal bewegliche Achse ruht, aufgenommen und durch ausgleichende Belastung desselben gemessen. THIESEN faßt das Ergebnis der Versuche an Zylindern, die einerseits senkrecht zu ihrer Achse fortschritten, andererseits in der angegebenen Weise rotieren, in die beiden Formeln — W Widerstand im ersten, M dessen Moment im zweiten Falle, l und d Länge und Dicke des Zylinders, v Geschwindigkeit, t Umdrehungszeit (alles in C.G.S.) — zusammen:

$$W = 10^{-6}\, l (7{,}25\, v + 0{,}486\, d v^2 + 0{,}0000698\, d^2 v^3) \quad , \tag{60}$$

$$M = 10^{-6}\, l^3 \left(3{,}80 \frac{1}{t} + 0{,}599\, l \frac{d}{t^2} + 0{,}000216\, l^2 \frac{d^2}{t^3}\right) \quad . \tag{61}$$

Später hat THIESEN diese Formel noch genauer mittels eines rasch rotierenden Stabes geprüft.

Von neueren Arbeiten vergleiche man namentlich die merkwürdigen Resultate, die DINES für den Winddruck auf zylindrisch gekrümmte Platten erhielt, sowie eine Arbeit von CAILLETET und COLLARDEAU. Zu einem gewissen Abschlusse aber wurde die Frage erst durch MANNESMANN gebracht. Sein Apparat besitzt nur einen einzigen Arm und Versuchskörper, und letzterer ist mit einer Führung ausgestattet, in der er sich infolge des Luftwiderstandes rückwärts bewegt; die hierdurch herbeigeführte Hebung eines Gewichts wird gemessen. Untersucht wurden volle und poröse, senkrechte und schräge, ebene und gekrümmte Flächen. Für ebene Vollflächen wuchs der spezifische Widerstand mit der Flächengröße von 77 auf 144, war beim Kreise am kleinsten, beim Quadrat um 2, beim Rechteck bis zu 8 % größer; von der Geschwindigkeit war er unabhängig. Bei porösen Flächen hat die Größe einen viel geringeren Einfluß, dagegen nimmt hier der Koeffizient mit wachsender Geschwindigkeit stark ab, d. h. der Luftwiderstand ist einer zwischen 1 und 2 liegenden Potenz der Geschwindigkeit proportional — eine Erscheinung, die jedenfalls mit der Luft in den Poren



Figur 452.

zusammenhängt. Bei schiefgestellten Flächen ist zwischen Gesamtdruck W, Horizontalkomponente H und Auftrieb V zu unterscheiden; sie sind in Figur 452 zusammen mit der aus der KIRCHHOFF-RAYLEIGHschen Theorie sich ergebenden Kurve (vgl. p. 994) als Funktionen der Neigung dargestellt; V ist am größten bei 42°, dagegen das Verhältnis $V:H$ bei 4°; im letzteren Falle ist der spezifische Kraftaufwand am kleinsten, die zu der gleichen absoluten Leistung nötige Fläche aber viel größer; man wird also von Fall zu Fall entscheiden müssen.

Für Pendelschwingungen liegt eine umfangreiche, im Artikel „Pendel" noch nicht berücksichtigte Arbeit von FRANK vor, bei der die Pendellänge 12,7 m, der Schwingungsbogen 18 m betrug und zahlreiche Formen von Pendelkörpern benutzt wurden. Das quadratische Gesetz des Luftwiderstands erwies sich in weiten Grenzen gültig; im Zusammenhang hiermit waren die Gleichungen

$$\Delta s = C(1 - \alpha \operatorname{ctg} \alpha) \quad , \quad (a + n)(b - s) = c$$

erfüllt, wo α der Winkel ist, bei dessen viermaliger Durchmessung dieselbe Widerstandsarbeit zu überwinden wäre, wie bei einer wirklich vollführten Doppelschwingung, Δs der zur Überwindung des Luftwiderstands erforderliche Teil des Bogens s, n die Anzahl der Doppelschwingungen und C, c, a, b Konstanten sind. Für verschiedene Formen ließ sich $W = (\varrho/g) K \cdot F \cdot v^2$ setzen, und hierin war der Gestaltskoeffizient K für ebene Endflächen: 0,553 für Kreis-, 0,582 für

quadratischen Querschnitt; während er bei abgerundeten oder zugespitzten Enden bis 0,225 bezw. 0,306 herabging.

Auch der Fall parallel ihrer Ebene hin und her schwingender Scheiben ist mehrfach, so von FREIBURG behandelt worden; es ergaben sich sehr kleine Koeffizienten, nämlich 33 bis 40 für den Kreis und 42 bis 49 für das Quadrat. Ob diese großen Unterschiede wirklich mit der Art der Bewegung zusammenhängen, darf noch nicht als entschieden bezeichnet werden.

Schließlich sei noch auf Abhandlungen von MAREY und RENARD hingewiesen, von denen jener ähnliche Methoden wie MACH entwickelt und die Resultate photographisch fixiert hat, dieser einen Apparat, genannt dynamometrische Wage, benutzt und damit zahlreiche, aber noch nicht abgeschlossene Resultate über den Widerstand verschiedener Körperformen gewonnen hat.

Ein letztes Problem betrifft die Bewegung eines, namentlich aber mehrerer Körper, z. B. Kugeln, in einem Gase. Das Problem einer Kugel ist u. a. von STOKES, Lord RAYLEIGH und BRILLOUIN behandelt worden. Bei zwei Kugeln treten hier ganz ähnliche Scheinkräfte auf, wie bei den Versuchen von BJERKNES (p. 1041) mit Flüssigkeiten; die Gesetze aber sind zum Teil andere. So kehrt sich nach LEAHY bei den Pulsationen die Wirkung um und wird dadurch mit der elektrisch-magnetischen übereinstimmend, d. h. gleiche Phasen liefern Abstoßung, entgegengesetzte Anziehung. Bald darauf hat BÄCKLUND die Theorie weiter ausgebaut und, außer auf Kugeln, auch auf Ringe ausgedehnt.[1]

Anwendungen. Die Zahl der Anwendungen, die die Bewegung fester Körper in Gasen — im wesentlichen natürlich in Luft — gefunden hat, ist so groß und die Literatur darüber so umfangreich, daß hier alles nur kurz erwähnt werden kann, zumal der Schwerpunkt der betreffenden Theorien und Versuche natürlich auf technischem und sportlichem Gebiet liegt. Nur eine dieser Anwendungen, nämlich die auf die Luftschiffahrt, muß für sich betrachtet werden und bleibt daher hier unberücksichtigt.

Was zunächst die Motoren betrifft, so stehen sich zwei Klassen diametral gegenüber: die Propeller, die einen Körper durch die ruhende oder gar entgegengesetzt bezw. in abweichender Richtung bewegte Luft vorwärts treiben, weil dies infolge ihrer Form und Schiefstellung mit geringerem Widerstand verknüpft ist, als wenn die Bewegung an Ort und Stelle erfolgen sollte; und die Windmotoren, die umgekehrt den Druck der bewegten Luft zur Erzeugung einer drehenden Bewegung an Ort und Stelle benutzen. Die beiden Klassen von Apparaten sind

---

[1] Literatur zur Bewegung fester Körper in Gasen (vgl. auch die Literatur zu Fall und Wurf, p. 379, Pendel, p. 406, und Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten, p. 1011 ff.): K. SCHELLBACH, POGG. Ann. **143.** 1. 1871. — MELSENS, Ballistische Experimente [Ann. chim. phys. (5) **25.** 1882]. — M. THIESEN, WIED. Ann. **26.** 309. 1885. — M. LEAHY, Cambr. phil. Trans. **14.** 1. 1885; Verh. phys. Ges. Berl. 1887. **2.** — E. MACH u. P. SALCHER, Wien. Ber. **95.** II. 764. 1887; **97.** II. 41. 1889; WIED. Ann. **32.** 277. 1887. — J. FREIBURG, Inaug.-Diss. Bonn 1887. — CH. WEYHER, Kugel im Dampfstrahl (C. R. **104.** 494. 1887). — BÄCKLUND, Öfv. Svensk. Vetensk. Akad. Förh. 1886—88. — F. AUGUST, CRELLES Journ. **103.** 1. 1888. — W. H. DINES, Proc. Roy. Soc. Lond. **50.** 42. 1891. — L. CAILLETET u. E. COLLARDEAU, C. R. **117.** 145. 1893. — M. BRILLOUIN, Ann. chim. phys. (7) **2.** 417. 1894. — S. P. LANGLEY, Phil. Mag. **37.** 425. 1894 (s. auch oben). — F. v. LÖSSL, Die Luftwiderstandsgesetze. Wien 1896. — O. MANNESMANN, Inaug.-Diss. Tüb. 1897; WIED. Ann. **67.** 105. 1899. — G. H. BRYAN, Nature **61.** 107. 1899. — A. F. ZAHN, Widerstand bei 200—500 Meilen in der Stunde [Phil. Mag. (6) **1.** 530. 1901]. — W. REICHEL, Elektrotechn. Ztschr. **22.** 671. 1901. — MAREY, C. R. **131.** 160. 1900; **132.** 1291. 1901. — L. JACOB, Unstetigkeit (C. R. **136.** 1386. 1903). — G. EIFFEL, C. R. **137.** 30. 1903. — CH. RENARD, C. R. **138.** 1201. 1264. 1904. — A. MALLOCK, Proc. Roy. Soc. Lond. **74.** 267. 1905. — A. FRANK, Ann. d. Phys. **16.** 464. 1905. — F. NEESEN, Geschoßbahnelemente (Verh. phys. Ges. **8.** 17. 1906). — Ferner sehe man weiter unten bei Luftschiffahrt.

also ganz analog den Schiffsschrauben einerseits und den Turbinen andererseits (p. 1037 f.). In der Tat hat sich auch hier, in der Luft, fast nur der Schraubenpropeller bewährt, sonst kommen nur noch Ruderräder und Schlagflügel in Betracht. Da sie alle in der Hauptsache für die Luftschiffahrt Bedeutung haben, wird von ihnen noch die Rede sein. Die Windmotoren andererseits, wie sie früher ausschließlich bei den Windmühlen, neuerdings aber auch für manche andere Betriebe benutzt werden, bestehen aus windschiefen Flügeln, bei denen man Form und Neigung gegen Drehachse und Windrichtung so abmessen muß, daß das Maximum der Arbeit abgegeben wird; man ist dabei in der Ökonomie insofern unbeschränkt, als die Naturkraft gratis zur Verfügung steht, die günstige Ausnutzung also keine Rolle spielt; man hat jetzt in dieser Hinsicht, namentlich was die Form und Neigung der Sprossen betrifft, die Theorie mit der Erfahrung so ziemlich in Einklang gebracht. Zur weiteren Verstärkung der Wirkung kann man die Zahl der Flügel, freilich auf Kosten ihrer Breite, beliebig vergrößern oder an ihre Stelle überhaupt einen kontinuierlichen Kranz von Schaufeln setzen; man gelangt so zu den verschiedenen Formen der deutschen, holländischen und amerikanischen Windmühlen. Auch Motoren mit vertikaler Achse hat man gebaut und als Windturbinen bezeichnet.

Sodann gehören hierher die Ventilatoren zur Fortschaffung oder Zirkulation der Luft; sie werden entweder statisch durch Wärmequellen als Auslöser der Saugwirkung oder dynamisch durch rotierende Apparate betrieben; auch hier sind die Schraubenventilatoren am verbreitetsten. Die Nutzarbeit ist gleich dem Produkt aus dem geförderten Luftvolumen und dem Druckunterschiede vor und hinter dem Ventilator.

Endlich handelt es sich um die zu Spiel und Sport, teilweise aber auch zu wissenschaftlichen Zwecken dienenden, in der Luft schwebenden oder sich durch sie hindurch bewegenden Körper. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei dem, dem gewöhnlichen Ballspiel dienenden luftgefüllten Gummiball, komplizierter bei den kleinen und leichten Tennis- und Golfbällen, zumal wegen der verwickelten Art, wie diese geschlagen werden. Es liegt hierüber eine interessante Literatur vor, besonders von englischen Autoren, unter denen Lord RAYLEIGH, TAIT und WALKER genannt seien. Der Golfball z. B. weicht von der normalen Flugkurve so vollständig ab, daß diese nicht nach oben konvex ist, sondern aus zwei konkaven Endstücken besteht, die sich sogar bis zur Berührung in einer Spitze ausdehnen können; dazu kommen dann eventuell noch seitliche Abweichungen. — Noch verwickelter wird das Problem bei Körpern von mehr flächenhaftem Charakter, wie bei den Drachen, wie sie neuerdings auch für die Erforschung der Atmosphäre wichtig geworden sind. Damit sie durch den Winddruck gehoben werden und doch stabil in der Luft schweben, müssen sie gewisse Bedingungen erfüllen, die man neuerdings besser als früher erkannt und bei der Konstruktion beachtet hat. Die Resultante aus Eigengewicht und Winddruck muß in die Tangente am oberen Ende der Leine fallen, und ihre Vertikalkomponente mindestens gleich dem Gewicht der Leine sein; die Stabilität hängt wesentlich von der Konstanz des Angriffspunktes des Winddruckes bei wechselnden Neigungen ab, wobei zu beachten ist, daß der Winddruck auf die Leine bei großen Höhen sehr beträchtlich ist; es wird daher entweder ein Schwanz angebracht, oder die Fläche des Drachens geknickt, oder es werden mehrere Flächen geeignet miteinander kombiniert, so daß Kasten- oder Korbformen entstehen; so haben sich namentlich die parallelepipedischen HARGRAVE-Drachen und die halbzylindrischen KUZNEZOW-Drachen gut bewährt. Die größten Höhen — nahezu 7000 m — wurden dadurch erreicht, daß von einer Hauptleine aus Stahldraht in passenden Abständen Nebenleinen mit schwanzlosen Drachen abzweigen. — Am meisten Schwierigkeiten bereitet der Theorie der bekannte Bumerang, was bei seiner in beiden Richtungen gekrümmten, gewölbten und

windschiefen Form nicht verwundern darf. Es ist aber, nach verschiedenen anderweitigen Versuchen, WALKER gelungen, mit Benutzung der EULERschen Gleichungen den Flug des Bumerangs als einen Fall polyzyklischer Bewegung zu behandeln und eine Lösung zu gewinnen, die die Versuche befriedigend darstellt. Übrigens kann man die einfacheren Flugarten des in sich zurückkehrenden Bumerangs, eventuell aber auch eine oder zwei Schleifen, statt mit dem großen, hölzernen Instrument, auch mit einem kleinen aus Karton demonstrieren, das man von einer geeigneten Unterlage aus mit dem Finger fortschnellt. Im übrigen ist auf die Literatur zu verweisen.[1]

Reaktion der Gase. Wie Flüssigkeiten (p. 977), so können auch Gase, außer durch Druck und Widerstand, auch durch Reaktion Wirkungen ausüben und Bewegungen hervorrufen. Ein hierauf beruhender Apparat ist die Äolipile; in einem um eine vertikale Achse drehbaren Gefäß wird durch eine untergestellte Flamme Wasser in Dampf verwandelt, der durch einige strahlenförmig vom Gefäß auslaufende, am Ende in horizontaler Ebene rechtwinkelig umgebogene Röhren ausströmt; der ganze Apparat fängt dann an, in entgegengesetzter Richtung zu rotieren. Während diese Wirkung ziemlich schwach ist, erhält man sehr kräftige bei Entwickelung von Gasen aus der Verbrennung von Schießpulver und ähnlichen Mischungen; hierauf beruht die Feuerwerkerei und insbesondere die Bewegung der Raketen. Auf die überaus mannigfaltigen Formen, die man den Feuerwerkskörpern für Kriegs-, Schau- und andere Zwecke gegeben, und auf die Flugbahnen, die man dadurch erzielt hat, kann hier nicht eingegangen werden; es sei nur bemerkt, daß die Steighöhe mit zunehmendem Gewicht der Füllung stark anwächst (einpfündige Raketen gehen unter Umständen 2 bis 3 km hoch), und daß die Form der Bahn sich wesentlich von der gewöhnlichen Wurfbahn unterscheidet, teils weil statt des dortigen Impulses hier eine dauernde, allerdings abnehmende Kraft wirkt, teils, weil die jedesmalige Richtung der Bewegung durch die Form der Patrone mitbestimmt wird, wie denn z. B. eine winkelig gebogene Patrone sogar eine eckige Flugbahn zur Folge hat. Andererseits kann man bestimmte Flugbahnen erzielen, indem man, wie bei den Kriegsraketen vielfach geschehen, der Patrone eine Rotation um die Achse gibt und die Ausflußlöcher in bestimmter Weise anordnet.

7. Luftschiffahrt.

Allgemeines. Nachrichten über Ideen und Versuche, in der Luft aufsteigende Apparate zu bauen, reichen sehr weit zurück, sind aber teils unbeglaubigt, teils sachlich verfehlt. Letzteres gilt auch noch von dem naheliegenden Gedanken, aus Ballons die Luft auszupumpen, weil solche Ballons durch die äußere Luft zerdrückt werden müssen, oder, wenn sie nach dem Vorschlag LANAS (1670) aus Kupfer gebaut werden, zu schwer sind. Einen wesentlichen

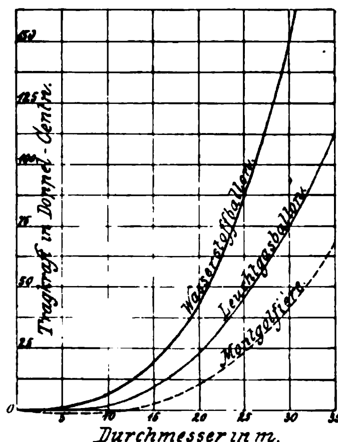
---

[1] Vgl. namentlich die illustrierten aeronautischen Mitteilungen, das oben zitierte Werk von LANGLEY, die Zeitschrift für Luftschiffahrt, die Artikel über Aerodynamik (FINSTERWALDER) Ballistik (CRANZ), Spiel und Sport (WALKER) in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, das Lexikon von LUEGER, ferner ASSMANN und BERSON, Wissenschaftliche Luftfahrten (Drachentechnik für wissenschaftliche Zwecke), sowie DINGLERS polyt. Journal. Von Abhandlungen seien zitiert: Lord RAYLEIGH, Tennisball (Scient. Pap. **1.** 344). — A. G. GREENHILL, Tennisball (Mess. of math. **9.** 113. 1878). — P. G. TAIT, Golfball (Papers **2.** 356. 371). — G. T. WALKER, Bumerang (Trans. Roy. Soc. Lond. **190.** 23. 1897). — L. ROTCH, Drachen (SMITHS Rep. Wash. 1900. p. 223). — M. WAGNER, Drachen (Illustr. aerodyn. Mitt. 1899. p. 76. — RINGELMANN, Windmühle (C. R. **141.** 688. 1905). — P. LACOUR, Windmühle (Ztschr. Ver. d. Ing. **45.** 1689. 1901).

Fortschritt machte GALIEN mit dem Vorschlag, den Ballon mit leichterer Luft zu füllen, ohne daß er jedoch hierzu Rat gewußt hätte. Der erste, der einen Ballon zum Steigen brachte, durch die Inquisition aber an der Fortsetzung seiner Versuche verhindert wurde, war der Portugiese GUSMAN (1736). So kam es, daß nicht er, sondern die Brüder MONTGOLFIER (1783) als Begründer der Luftschiffahrt zu nennen sind. Eine Montgolfière enthält Luft, die aber durch ein unter ihr unterhaltenes Feuer auf hoher Temperatur, also geringer Dichte erhalten wird. In demselben Jahre 1783 wandte CHARLES das Wasserstoffgas an, das 1766 entdeckt und 1782 von CAVALLO bereits benutzt worden war, um damit gefüllte Seifenblasen emporsteigen zu lassen. Solche Ballons heißen Charlièren. Endlich ersetzte GRENIER (1836) den Wasserstoff durch Leuchtgas, das noch heute, als zwar weniger wirksam, aber ökonomischer überwiegend benutzt wird.

Bestandteile. Der Ballon wird aus leichtem Seidenstoff hergestellt, mit Leinölfirnis oder ähnlichem Material luftdicht gemacht und, teils zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit, teils zur Befestigung der Gondel mit einem Netzwerk dünner Stricke umgeben. Außerdem gehört zu seiner Ausrüstung noch eine genügende Quantität Ballast (Säcke mit Sand u. s. w.), (bei der Charlière) ein von der Gondel aus zu regierendes Ventil zum Öffnen und Schließen des Ballons, und der Anker, sowie der zur raschen Entleerung dienende Reißstreifen für die Landung. Endlich hat GREEN ein „Leitseil" angegeben, das, wie die Federn bei Wagen, der Gondel einen ruhigeren Gang verleiht. Die beliebteste Form ist stets die einer Kugel, eventuell mit schlauchförmigem Ansatz nach unten, geblieben (s. jedoch weiter unten); von der Vereinigung mehrerer Ballons und selbst von Charlièren und Montgolfièren zu einem einzigen Luftschiff und ähnlichen Abänderungen ist man schließlich wieder zurückgekommen. Da das Gas in größeren Höhen sich auszudehnen strebt, darf man Charlièren anfangs nicht vollständig füllen. Zu Demonstrationszwecken stellt man kleine Ballons aus Kollodium her.

Vergleichung der drei Arten von Luftballons. Es sei v das Volumen des Ballons, s' das spezifische Gewicht seines gasförmigen Inhalts, s das der äußeren Luft, m das Gewicht aller festen Bestandteile des Ballons; dann muß, damit überhaupt ein Aufstieg erfolge, $m + vs' < vs$ sein. Die Steigkraft des Ballons ist also



Figur 453.

$$S = v(s - s') - m \quad , \tag{62}$$

und seine Tragkraft, d. h. das Gewicht, das er außer dem Gewicht seiner notwendigen Teile m_0 noch emporheben kann, ist:

$$T < v(s - s') - m_0 \quad . \tag{63}$$

In diesen Formeln ist zu beachten, daß s keine Konstante ist, sondern mit der Höhe, die der Ballon erreicht, abnimmt (p. 1283), und daß folglich die Steigkraft eines Ballons nach oben hin ebenfalls abnimmt, während für T sich die Vorsichtsmaßregel ergibt, es um einen solchen Betrag unter der obigen Grenze zu wählen, daß es auch beim Aufstieg stets unter dieser Grenze bleibt. In Figur 453 sind die Tragkräfte der drei Arten von Ballons für verschiedene Größen, kugelige Gestalt und den der Erdoberfläche entsprechenden Wert von s dargestellt, so daß eine Tabelle sich erübrigt; unter m_0 ist dabei nur das Gewicht

der Hülle verstanden und dieses für die Montgolfière zu 600 g, für die beiden anderen Ballons zu 200 g auf das Quadratmeter angenommen; s' ist gleich $\frac{3}{4}s$ für die Montgolfière, $\frac{1}{7}s$ (in Rücksicht auf die Unreinheit des gewöhnlich benutzten Wasserstoffs) für den Wasserstoffballon, $\frac{1}{2}s$ für den Leuchtgasballon gesetzt. Wie man sieht, steht die Montgolfière an Steigkraft erheblich zurück, bei kleinerer Größe hat sie überhaupt keine Steigkraft, und ebenso ist die Höhengrenze, die ihr gesteckt ist, eine niedrige; da sie überdies feuergefährlich ist, darf man sich nicht wundern, daß sie längst veraltet ist. Die Entscheidung zwischen den beiden anderen Arten wird durch die größere Wohlfeilheit und bequemere Einfüllung des Leuchtgases einerseits, durch die fast doppelt so große Tragkraft des Wasserstoffballons andererseits in jedem einzelnen Falle bedingt werden.

Exakte Formeln. Sind b_0 und b_1 die Barometerstände am Erdboden und in der Grenzhöhe h, c eine Konstante (etwa 8000 m) und v die Geschwindigkeit des Aufsteigens in der vertikalen Richtung z, so hat man die Gleichung

$$v\,dv = -\left(\frac{b_0}{b_1}e^{-z/c} - 1\right)g\,dx$$

und ihr Integral

$$(64)\qquad \frac{v^2}{2g} = c\,\frac{b_0}{b_1}\left(e^{-z/c} - e^{-h/c}\right) + z - h \quad ;$$

für $z = 0$ erhält man eine entsprechende Gleichung für v_0, und wenn man mittels der Gleichung $v_0{}^2 = 2gh_0$, also

$$(65)\qquad \frac{h_0}{c} = \frac{b_0}{b_1} - 1 - \log\frac{b_0}{b_1}$$

die Größe h_0 einführt, erhält man als Zeit des Steigens bis zur Höhe z

$$(66)\qquad t = \sqrt{\frac{c}{2g}}\int\frac{d\frac{z}{c}}{\sqrt{\frac{b_0}{b_1}\left(e^{-z/c} - 1\right) + \frac{z}{c} + \frac{h_0}{c}}}\quad ,$$

also als Zeit des Steigens bis zum höchsten Punkte

$$(67)\qquad T = \sqrt{\frac{c}{g}\,\frac{b_1}{b_0}}\log\frac{1 - \frac{b_0}{b_1} + \frac{b_0}{b_1}\log\frac{b_0}{b_1} + \frac{b_0}{b_1}\sqrt{1 - 2\frac{b_0}{b_1} + \left(1 - \log\frac{b_0}{b_1}\right)^2}}{1 - \frac{b_0}{b_1} + \sqrt{2\frac{b_0}{b_1}\left(\frac{b_0}{b_1} - 1 - \log\frac{b_0}{b_1}\right)}}\quad .$$

Lenkung des Luftballons. Dieses Problem, als dessen Pionier MEUSNIER (1784) anzusehen ist, hat die Experimentatoren im 19. Jahrhundert fast unausgesetzt beschäftigt, und es sind dabei zahlreiche, teils im Prinzip, teils hinsichtlich der Ausführbarkeit verfehlte Vorschläge aufgetaucht. Auch die Idee, die in verschiedenen Höhen herrschenden, verschieden gerichteten Luftströmungen zur Fortführung des Ballons in der gewünschten Richtung zu benutzen, hat aus offensichtigen Gründen keine ernste Bedeutung; geht doch schon die Segelschiff-

fahrt auf dem Wasser, die damit etwa zu vergleichen wäre, immer mehr an Bedeutung zurück. Es kommt also nur der künstliche Antrieb in Frage. Eine strenge theoretische Behandlung dieses Problems auf Grund der aerodynamischen Gleichungen würde auf große Schwierigkeiten stoßen, und man bedient sich daher mit vielem Erfolg einer sinnreichen Methode, welche v. HELMHOLTZ angegeben und als Methode der geometrisch ähnlichen Flüssigkeitsbewegungen bezeichnet hat (vgl. p. 948); gegenwärtig spricht man gewöhnlich von dem „Prinzip der dynamischen Ähnlichkeit". Die hydrodynamischen Gleichungen mit Rücksicht auf Reibung haben nämlich die Eigenschaft, daß, wenn sie durch das Wertsystem x, y, z (Koordinaten), u, v, w (Geschwindigkeiten), t (Zeit), p (Druck), ϱ (Dichte), k (Reibungskonstante) erfüllt werden, sie auch durch ein zweites Wertsystem X, Y, Z, U, V, W, T, P, R, K erfüllt werden, welches sich ergibt, wenn man, unter n, q, r Konstanten verstanden, setzt

$$X = \frac{q}{n} x \;, \quad U = n u \;, \quad T = \frac{q}{n^2} t \;, \quad K = q k \;,$$

$$Y = \frac{q}{n} y \;, \quad V = n v \;, \quad P = n^2 r p + \text{const} \;, \quad R = r \varrho \;,$$

$$Z = \frac{q}{n} z \;, \quad W = n w \;;$$

von den drei hier vorkommenden Konstanten ist n das Verhältnis der Geschwindigkeiten, r das der Dichten und q das der Zähigkeiten. Kennt man nun die erstere Flüssigkeitsbewegung, sei es theoretisch oder aus der Erfahrung, so kann man sich auch von der anderen ein Bild machen. Auf unseren Fall angewandt heißt das: man kann aus den Verhältnissen bei Schiffen auf die Verhältnisse bei Luftschiffen schließen; nur muß man sich ein ganz in Wasser gehendes Schiff vorstellen, dessen Form man etwa erhält, wenn man auf den eingetauchten Teil eines gewöhnlichen Schiffes diesen noch einmal umgekehrt aufsetzt.

HELMHOLTZ hat nun ein Zahlenbeispiel durchgerechnet, dabei aber für q den falschen Wert 0,8 benutzt; setzt man den richtigen, etwa 13,3 (mit Rücksicht auf die normale Temperatur von Wasser und Luft) ein, so wird das Beispiel unbrauchbar. Es liegt das daran, daß für n das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten eingesetzt ist, was richtig wäre, wenn beide Medien gut kompressibel wären; alsdann wäre eben alles bestimmt, und es gäbe nur einen einzigen numerischen Fall vollkommener dynamischer Ähnlichkeit. Anders hier, wo das Wasser nahezu inkompressibel, die Kompressibilität der Luft ebenfalls desto weniger in Betracht kommt, je ausgedehnter der Raum und je mäßiger die Bewegung ist, und wo auch die Zähigkeiten keine großen Werte haben. Vernachlässigt man hier die Kompressibilität oder die Zähigkeit, so erhält man schon eine einfach unendliche, bei Vernachlässigung beider eine doppelt unendliche Reihe geometrisch ähnlicher Bewegungen. Immerhin bleibt von der HELMHOLTZschen Theorie als Ergebnis bestehen, daß man, um dem Luftschiff die gleiche Geschwindigkeit wie dem Schiffe zu erteilen, sein Volumen mindestens 20 bis 50 mal so groß wählen muß, je nachdem man Wasserstoff oder Leuchtgas zur Füllung benutzt.

Dazu kommt nun aber noch eins. Während die Meeresströmungen, die von den Seeschiffen zu überwinden sind, sich in sehr mäßigen Grenzen halten — meist unter 1 m/sec, höchstens bis zu 3 m/sec —, während also ein Schiff von 20 km/Stunde Geschwindigkeit schon allen Strömungen weit überlegen ist, handelt es sich im Luftmeere um Winde von mehreren, oft aber von vielen — bis zu 30 m/sec, ein Luftschiff fängt also erst an, praktisch brauchbar zu sein, wenn seine Eigenbewegung nötigenfalls auf 40 km/Stunde gebracht werden kann.

Hierzu sind aber Maschinen von weit höherer Pferdestärke erforderlich, wobei zu bedenken ist, daß hier das kubische Gesetz gilt, d. h., daß zur Entwickelung der doppelten Geschwindigkeit schon die achtfache Stärke der Maschinen nötig ist. Nun hat aber die Tragkraft eines Luftschiffes sehr bald ihre Grenze, und das ist der hauptsächlichste Grund, aus dem auf dem vorliegenden Gebiet, trotz Kenntnis der theoretischen Grundlagen und trotz eifrigster Förderung der Technik, während fast eines ganzen Jahrhunderts kein wirklicher Erfolg erzielt worden war. Erst seitdem man durch Anwendung und Verbesserung der Explosionsmotoren, namentlich des Benzinmotors, das Verhältnis des Kilogrammgewichts zur Pferdestärke von 10 nach und nach auf 5, auf 2 und gar auf wenig mehr als 1 herabgedrückt hat, und seitdem man durch ausgiebige Verwendung von Aluminium das Gesamtgewicht des Fahrzeugs ermäßigt hat, war das Haupthindernis des Fortschritts beseitigt.

Das Haupthindernis, aber nicht alle; es muß genügen, die übrigen hier ganz kurz zu erwähnen. Eines von ihnen ist die Stabilisierung des Fahrzeugs. Während nämlich das steuerlose Luftschiff, wie gesagt, stets die Form einer Kugel behalten hat, muß man dem zu steuernden die für die Überwindung des Luftwiderstands nach den oben besprochenen Regeln günstigste Form geben, wobei man in der ausprobierten Form der Schiffe einerseits und der Geschosse andererseits bereits Anhaltspunkte besitzt; zurzeit bestehen alle Lenkballons nur in Variationen der Torpedo- oder Fisch- oder Zigarrenform, d. h. sie bilden Zylinder in dem — mehr oder weniger ausgedehnten — mittleren Teile, werden dann schlanker und laufen nach vorn und hinten in Spitzen oder abgerundete Kuppen aus. Soll nun ein derartiges Schiff stabil sein, d. h. sollen Pendelungen um die Fahrtrichtung oder gar Umkippung vermieden werden, so darf erstens die Länge kein zu großes Vielfaches des größten Querschnitts sein — über 6 : 1 wird man jedenfalls nicht gern hinausgehen — und zweitens hat man zu beachten, daß die Stabilität mit wachsender Geschwindigkeit stark abnimmt, und daß sie bei der gedachten Form schon bei 5 m/sec ungenügend und bei 10 m/sec ganz gering wird. Man muß also besondere Vorrichtungen zur Erhöhung der Stabilität anbringen, wozu sich große, ebene Flächen, teils horizontal, teils vertikal ausgespannt, am besten eignen. Man hat so jetzt die „kritische Geschwindigkeit" auf 12—15 m/sec hinaufgebracht, was freilich noch lange nicht für alle Fälle ausreicht. — Ein zweiter Punkt betrifft die unbedingt erforderliche Straffheit des Ballons, die man wegen der verschiedenen Verhältnisse in verschiedenen Höhen, Gegenden und Zeiten nicht von vornherein herstellen kann. Es gibt nun zwei Methoden, sie zu erzielen: die Anbringung eines „Ballonets", der durch eine Öffnung mit Luft in Überdruck gefüllt werden kann und den großen Ballon aufbläht, und der Bau des Ballons aus einem starren Gerüst (analog den Rippen und Spanten des Seeschiffes), in das die weiche Hülle, ev. in mehrere Kammern (Schotten) geteilt, nur eingespannt wird. Man gelangt so zu den beiden Grundtypen des unstarren und des starren Luftschiffs; durch Einschlagung eines mittleren Weges — einige Verbindungen starr, andere unstarr — fügt man dann den dritten Typus des halbstarren Luftschiffs hinzu. Das starre System ist ohne Zweifel das prinzipiell ideale; aber es erfordert, auch wenn man das Gerüst aus Aluminium herstellt, wegen des erhöhten Gewichts kolossale Volumina und läßt sich schwer landen und transportieren; aus diesen Gründen kann, vorläufig wenigstens, das halb- oder unstarre Fahrzeug noch sehr wohl mit dem starren konkurrieren.

Über Kraftquelle, Motor und Details ist wenig zu sagen, da es sich hier um rein technische Fragen handelt und noch dazu das meiste davon sorgfältig geheim gehalten wird. Als Motor kommt fast nur der Benzinmotor, verbunden mit dem Schraubenpropeller, in Betracht; aber beides läßt sich nicht ohne weiteres von der Automobil- bezw. Schiffsindustrie hierher übertragen, es

muß vielmehr Größe, Form und Lage namentlich der Schraubenflügel den Verhältnissen angepaßt werden; in dieser Hinsicht ist zwar schon viel getan, aber noch mehr zu tun. Die Schraube muß natürlich zusammenwirken mit einem kräftigen Steuer, und zwar am besten sowohl für die Horizontal- als auch für die Höhensteuerung; für letztere kann man allerdings auch andere Mittel benutzen (die rohe Methode des Ballasts kommt hier nicht in Frage), z. B. durch Anwendung zweier Ballonets, vorn und hinten im Ballon, die man abwechselnd füllt und leert, wodurch der Ballon sich auf- oder abwärts richtet.

Nachdem, wie gesagt, die Technik des lenkbaren Luftschiffs lange Zeit stagniert hatte, und nachdem auch die Versuche von DUPUY DE LÔME, HÄNLEIN, RENARD und KREBS, WOLF u. A. zu Ausgang des 19. Jahrhunderts keinen wirklichen Erfolg gebracht hatten, haben sich jetzt, in den wenigen Jahren des 20. Jahrhunderts, Vertreter aller drei Typen zum Siege — natürlich einem vorläufig noch bescheidenen — durchgerungen: das starre des Grafen ZEPPELIN (Modell von 1907: Länge 126 m, 18 Schotten, 11000 cbm Fassung, 12000 kg Tragkraft, von der freilich für Personen nur etwa 1000 kg übrig bleiben, zwei Gondeln mit je einem 85-pferdigen Daimlermotor, Schrauben aus Stoff in Holzrahmen, um Aluminiumachsen drehbar, zwischen Gondeln und Schiffsenden angebracht, vertikale und horizontale Steuerflächen, Laufbrücke mit Laufgewicht zwischen den Gondeln u. s. w.); das unstarre des Majors VON PARSEVAL, und das halbstarre, von JUILLOT gebaute der Gebrüder LEBAUDY; das erste hat am Bodensee, das zweite — sowie eines der deutschen Heeresverwaltung unter Major GROSS — haben von Berlin aus, das dritte hat von Paris aus bewundernswerte Fahrten gemacht. Über deren „Aktionsradius", die Zeitdauer und die sonstigen Erfahrungen dabei ist auf die Fachliteratur zu verweisen, ebenso über die variierten Typen (SANTOS DUMONT u. A.).

Was die Verwendung des Luftballons betrifft, so steht vorläufig, da sie für Verkehrs- und Kriegszwecke noch der Zukunft angehört, die sportliche und wissenschaftliche im Vordergrunde. Für die letztere wird man meist von der Lenkung absehen und gewöhnliche Kugelballons benutzen, sei es große und bemannte, sei es kleinere, mit registrierenden Instrumenten ausgerüstete. Wegen der dabei gemachten Erfahrungen und gewonnenen Ergebnisse ist namentlich auf das große Werk „Wissenschaftliche Luftfahrten" zu verweisen. Nur sei erwähnt, daß die höchsten bisher erreichten Höhen für den Registrierballon 26 (STRASSBURG), für den bemannten 10—11 (GLAISHER, BERSON und SÜRING) und für den Drachen $6^1/_2$ km (Lindenberger Observatorium) betrug.

Flugmaschinen. Fast noch mehr als der Luftballon hat die Idee der Flugmaschine die Menschen beschäftigt, d. h. der Gedanke, nicht durch leichtes Gewicht, sondern nach Art der Vögel und Insekten oder nach Art des im Wasser schwimmenden Menschen, trotz großen Gewichts, sich durch Bewegungen in die Luft zu erheben und in ihr zu erhalten und fortzubewegen. Der Hinweis auf das Schwimmen des Menschen im Wasser erledigt sich ohne weiteres als verfehlt, weil hier beide spezifischen Gewichte (des Menschen und des Wassers) nahezu gleich, das der Luft aber im Vergleich zu dem des Menschen so gut wie null ist. Daß auch der Hinweis auf den Flug der Vögel durchaus nicht zu irgend welchen Hoffnungen berechtigt, hat H. v. HELMHOLTZ nach der obigen Methode gezeigt; der Arbeitsaufwand wächst eben bedeutend schneller als das Volumen des Körpers und der arbeitenden Muskeln, und es scheint, daß die Natur mit den Werten, die diese Größen bei den größten Vögeln haben, schon die äußerste Grenze erreicht habe. Immerhin hat sich neuerdings die Sachlage in mehrfacher Hinsicht geändert, besonders seit durch MAREY und LILIENTHAL nachgewiesen worden ist, daß man die Arbeitsleistung der Vögel beim Fliegen bisher um ein Vielfaches überschätzt hat. Dieses und andere Momente haben der Technik neue Antriebe gegeben, und in den letzten beiden Jahrzehnten sind einige, wenn

auch bescheidene Erfolge erzielt worden. Man stellt diese Technik gegenwärtig der Aeronautik im engeren Sinne gewöhnlich als Flugtechnik oder Aviatik gegenüber; auch werden die Schlagworte „leichter als Luft“ und „schwerer als Luft“ vielfach zur Charakteristik benutzt.

Man hat zunächst zwischen zwei Klassen von Flugmaschinen zu unterscheiden, den passiven und den aktiven; jene funktionieren ohne, diese mit besonderem Motor. Die motorlosen Apparate kann man sich hervorgehend denken aus einem schon seit Jahrhunderten gesuchten und bis zu einem gewissen Grade auch gefundenen Schutzmittel gegen Sturz aus der Höhe, z. B. bei der Luftschiffahrt: dem Fallschirm, der bekanntlich einem zugeklappten, beim Fallen sich öffnenden Schirme gleicht und dazu bestimmt ist, die beschleunigte Fallbewegung in eine gleichförmige oder gar verzögerte zu verwandeln; eine wirklich zuverlässige Konstruktion scheint indessen noch nicht gefunden zu sein. Denkt man sich nun zu dieser vertikalen eine horizontale Bewegung hinzugefügt, so kommt man zu den Aeroplanen und Gleitfliegern LANGLEYS, LILIENTHALS und anderer; dabei ist zu bedenken, daß die horizontale Bewegung auch ihrerseits, nach den Gesetzen des hydrodynamischen Druckes, die Vertikalbewegung herabmindert. Natürlich kann man auf diese Weise immer nur schräg abwärts fliegen, wenigstens in ruhiger Luft, und die Neigung, also auch die Länge der zurückgelegten Strecke, hängt von dem anfänglichen Impuls und der Höhe des Abfahrpunktes ab; in bewegter Luft kann man sich bei geeigneter Form und Lage der schwebenden Flächen auch etwas erheben, namentlich bei auffrischendem Winde. Auf diese Weise haben LILIENTHAL, LANGLEY, CHANUTE, WELS u. A. Strecken bis zu 500 m bezw. bis zum Zehnfachen der Abfahrhöhe zurückgelegt. Die Theorie ist mehrfach, aber noch ohne entscheidende Ergebnisse behandelt worden.

Der Übergang von den passiven zu den aktiven Flugmaschinen ist nicht scharf, weil der Motor teils zu primären, teils aber nur zu sekundären Zwecken, namentlich zur Balancierung verwendet wird; insbesondere gilt das von der bislang wichtigsten Klasse, den Drachen- oder Segelfliegern bezw. den sogen. Aeroplanen im engeren Sinne. Es sind das im wesentlichen Schrägflächen, die durch Treibschrauben keilförmig in die Luft vorbewegt werden, wobei die unter den Flächen sich zusammenschiebende und verdichtende Luft den Auftrieb schafft; dieser Auftrieb muß natürlich über das Eigengewicht des Apparats hinaus gesteigert werden. Die Theorie dieses Falles ist leidlich durchgearbeitet, unter den ausgeführten und ausprobierten Modellen bezw. Maschinen sind die von MAXIME, LANGLEY, KRESS, HOFMANN, WRIGHT und SANTOS DUMONT am bekanntesten geworden, die zurückgelegte Strecke hat sich bis auf mehr als 1 km, die Geschwindigkeit auf 15 m/sec steigern lassen, die Schwierigkeiten des Lancierens haben aber bisher einen wirklichen Erfolg verhindert.

Die eigentlich aktiven Flugmaschinen zerfallen naturgemäß in zwei Klassen, je nachdem die motorische Bewegung rotierend oder schwingend erfolgt. Die ersteren, die Schrauben-, Rad- und ähnlichen Flieger gehören zwar zu den ältesten von allen, auch haben sie durch RENARD eine gute theoretische, durch die Erfahrung im ganzen bestätigte Bearbeitung erfahren, die praktischen Versuche, unter denen die von WELLNER und WALKER zu nennen sind, haben aber den Erwartungen nicht entsprochen. Es bleibt also noch der Schwingen-, Flügel- oder Ruderflug übrig, der mit Rücksicht auf seine Verwirklichung bei dem größten Teile des eigentlichen Vogelflugs (gegenüber dem Segelflug gewisser Vögel) begreiflicherweise das lebhafteste Interesse und die regste Bearbeitung erfahren hat. Namentlich sind hier die beiden neueren Werke von LILIENTHAL und MAREY hervorzuheben, in denen die Theorie entwickelt, von mancherlei früheren Irrtümern befreit und durch Versuche und Beobachtungen, deren Ergebnisse kinemato-photographisch wiedergegeben sind, belegt werden. Der Vogel-

flug selbst gehört in die Physiologie, die Übertragung auf die Technik aber hat bisher zu keinen irgendwie entscheidenden Resultaten geführt.[1]

---

[1] ASSMANN u. BERSON, Wiss. Luftfahrten, 3 Bände, mit Atlas. Braunschweig 1900. — F. AUERBACH, 100 Jahre Luftschiffahrt. Breslau 1883. — A. FACCIOLI, Teoria del volo e della navig. aera. Milano 1895. — Major GROSS, Die Entwickelung der Motor-Luftschiffahrt im 20. Jahrhundert. Berlin 1906. — A. HILDEBRANDT, Die Luftschiffahrt. München. 1907. — S. P. LANGLEY, Experiments in aerodynamics. Wash. 1901 (Bericht in C. R. **113.** 59. 1891), sowie spätere Ergänzungen; 2. Aufl. 1902. — O. LILIENTHAL, Der Vogelflug, als Grundlage der Fliegekunst. Berlin 1889. — F. v. LÖSSL, Die Luftwiderstandsgesetze, der Fall durch die Luft und der Vogelflug. Wien 1896. — E. J. MAREY, Le vol des oiseaux. Paris 1890. — H. W. L. MOEDEBECK, Die Luftschiffahrt. Strasb. 1906; Taschenbuch für Flugtechniker und Luftschiffer. Berlin 1895. — A. v. PARSEVAL, Mechanik des Vogelfluges. Wiesb. 1889. — G. TISSANDIER, Hist. des ballon etc. Paris 1887—90. — G. WELLNER, Der dynamische Flug, Festschr. techn. Hochschule Brünn 1899. — Außerdem zahlreiche Abhandlungen, namentlich in: Zeitschrift für Luftschiffahrt. Berlin 1882—1900. — Illustr. aeronaut. Mitteilungen. Strasb. 1897 ff. — Revue de l'aeronautique. Paris 1888 ff. — Ergebnisse d. aeronaut. Observ. Berlin 1900 ff. — Veröffentl. int. Komm. f. wiss. Luftschiffahrt Strasb. 1900 ff. — Ferner: OEKINGHAUS, Arch. Math. Phys. (2) **7.** 445. 1889. — L. BOLTZMANN, Über Luftschiffahrt (Verh. Naturf.-Vers. Wien 1894). — S. FINSTERWALDER, Art. Aerodynamik in der Enzykl. d. Wiss., IV, 2. p. 155 u. 170. Leipzig 1903. — F. AHLBORN, Schwebeflug (Abh. a. d. Nat.-Wiss.) Hamb. 1897. — A. JAROLIMEK, Theorie des Drachenfliegers (Ztschr. österr. Ing.-Ver. 1893). — J. HOFMANN, Ztschr. Ver. Bef. Gewerbefl. **75.** 216. 1896. — G. WELLNER, Schrauben- und Radflieger (Ztschr. öst. Ing.-Ver. 1893 ff.). — G. CROCCO, Stabilität d. lenkb. Luftschiffe [C. R. **139.** 1195; Rend. Acc. Linc. (5) **13.** 427. 1904]. — E. SEUX, Stabilität der Drachenflieger (C. R. **142.** 79. 1906). — F. ZAHM, Luftreibung und Luftschiffahrt (Phys. Soc. Wash. **14.** 247. 1904).

Reibung.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1907 berücksichtigt.)

I. Theorie der Reibung in Flüssigkeiten und Gasen.

§ 1. Definition der Reibung von Flüssigkeiten.

1. Eine in ihren Teilen bewegte Flüssigkeit (tropfbare oder gasförmige) kommt, wenn ihre Bewegung nicht durch Kräfte unterhalten wird, in längerer oder kürzerer Zeit in Ruhe. Ferner bringt eine Schicht einer Flüssigkeit, die in Bewegung versetzt ist, die benachbarten vorher ruhenden Schichten ebenfalls in Bewegung. Diese Erscheinungen legen die Annahme nahe, daß die Moleküle der Flüssigkeiten aufeinander mit gewissen Kräften wirken, vermöge welcher eben eine Schicht der benachbarten einen Teil ihrer Bewegungsenergie überträgt. Diese Annahme ist übrigens nicht notwendig, da die kinetische Gastheorie derartige Vorgänge auch ohne Zuhilfenahme von Molekularkräften erklärt (s. Band III, Art. „Kinetische Gastheorie"). Man nennt die angeführte Erscheinung Reibung, oder speziell innere Reibung von Flüssigkeiten und Gasen und nennt die Kräfte, durch welche Reibung hervorgebracht wird, Reibungskräfte, wobei man jetzt bei Gasen diese Kräfte größtenteils als kinetischen Ursprungs ansieht, während man sie bei Flüssigkeiten noch als besonderen Fall der Molekularkräfte betrachtet. Die Eigenschaft der Flüssigkeiten, innere Reibung zu besitzen, nennt man auch Zähigkeit, oder wenn sie sehr stark ist, Klebrigkeit. In jedem Falle bewirkt die Reibung einer Flüssigkeit, daß eine gewisse Kraft erforderlich ist, um eine Flüssigkeitsschicht mit bestimmter Geschwindigkeit an einer anderen vorbei zu schieben und diese Kraft bezeichnet man eben als Reibungskraft, aber auch häufig bloß als Reibung oder Zähigkeit. Ferner aber zeigt die Erfahrung auch, daß eine gewisse Kraft dazu gehört, um eine Flüssigkeit an einer festen Wand vorbei zu schieben, ja daß in den meisten Fällen sogar die Flüssigkeiten an festen Wänden mit ihrer Grenzschicht haften. Diese Erscheinung bezeichnet man als äußere Reibung und ebenso bezeichnet man die Kraft, die dazu gehört, um eine Schicht Flüssigkeit mit bestimmter Geschwindigkeit an einer festen Wand vorüber zu schieben. Haftet die Flüssigkeit an der Wand, so ist die äußere Reibung unendlich groß.

2. Über die Größe der inneren Reibung hat zunächst NEWTON[1] die Hypothese aufgestellt, daß die Reibung zwischen zwei benachbarten Schichten erstens

[1] I. NEWTON, Phil. nat. princ. math. Lib. II, Sect. IX. 1687.

vom Druck der Flüssigkeiten unabhängig ist (was auch später durch Versuche von COULOMB[1], D'ARCY[2] u. a. bewiesen wurde), daß sie ferner der Größe der reibenden Schicht proportional ist und daß sie endlich dem Geschwindigkeitsunterschied der Schichten proportional ist.

Haben also eine Reihe paralleler Schichten von der Größe f die Geschwindigkeiten u, u_1, u_2 ..., so wird pro Flächeneinheit die Kraft, die die Schicht mit u auf die mit u_1 ausübt (positiv im Sinne der Bewegung gerechnet), gegeben sein durch

$$-k(u_1-u) \quad ,$$

wenn k eine Konstante ist. Da die Geschwindigkeiten in der Flüssigkeit sich stetig ändern, so ist, wenn die Normale der Schichten die y-Achse ist

$$u_1-u=\frac{du}{dy}dy \quad ,$$

und wenn man für die Konstante $k\,dy$ die neue Konstante η einführt, so wird die Kraft

$$-\eta\frac{du}{dy} \quad .$$

Die Konstante η nennt man den Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit.

Von der Schicht mit u_2 wirkt auf die Schicht mit u_1 die entgegengesetzt gerichtete Kraft

$$+\eta\left(\frac{du}{dy}+\frac{d^2u}{dy^2}dy\right) \quad .$$

Die gesamte Kraft auf einer Schicht von der Größe f ist daher

$$f\eta\frac{d^2u}{dy^2}dy \quad .$$

Diese Kraft ist gleich der Beschleunigung du/dt, die die Schicht erfährt, multipliziert mit der Masse derselben. Wenn also ϱ die Dichtigkeit, also $\varrho f\,dy$ die Masse dieser Schicht ist, so ist

$$\varrho\frac{du}{dt}=\eta\frac{d^2u}{dy^2} \quad .$$

Dieses Resultat für den einfachsten Fall läßt sich sofort auf den allgemeinen Fall übertragen, daß die Flüssigkeitsschichten nicht alle parallel strömen und daß außerdem noch Druckkräfte und äußere Kräfte auf die Teile der Flüssigkeit wirken. Herrscht an einem Punkte xyz des Raumes, den die Flüssigkeit einnimmt, die Geschwindigkeit V mit den Komponenten u, v, w und ist p der Druck der Flüssigkeit, so ergeben sich, wenn X, Y, Z die äußeren auf die Volumeneinheit bezogenen Kräfte sind, die auf die Flüssigkeit wirken, die Differentialgleichungen.[3]

$$\varrho\frac{du}{dt}=\eta\Delta u-\frac{\partial p}{\partial x}+X \quad , \qquad \varrho\frac{dv}{dt}=\eta\Delta v-\frac{\partial p}{\partial y}+Y \quad ,$$

$$\varrho\frac{dw}{dt}=\eta\Delta w-\frac{\partial p}{\partial z}+Z \quad ,$$

worin

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{ist.}$$

[1] C. A. COULOMB, Mém. de l'Institut **3**. 287. 1798. — [2] P. D'AARCY, Mém. des divers. savants **15**. 141. 1857. — [3] O. E. MEYER, CRELLES Journ. **59**. 237. 1861.

Dazu kommt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = - \frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{dt} \quad .$$

3. An der Grenze zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit bezw. zwischen zwei Flüssigkeiten muß, aus derselben Grundhypothese, die Bedingung erfüllt sein, daß, wenn σ_1 und σ_2 die Geschwindigkeitskomponenten nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen in der Oberfläche und N die Normale ist, daß

$$o = \eta \frac{\partial \sigma_1}{\partial N} + \lambda (\sigma_1 - \sigma_1') \quad , \qquad o = \eta \frac{\partial \sigma_2}{\partial N} + \lambda (\sigma_2 - \sigma_2') \quad .$$

Darin sind σ_1' uud σ_2' die Geschwindigkeiten des festen Körpers.

Die Konstante λ ist der äußere Reibungskoeffizient. Ist $\lambda = \infty$, wie es bei der Berührung einer Flüssigkeit mit einer festen Wand meistens der Fall ist, so kommt

$$\sigma_1 = \sigma_1' \quad , \qquad \sigma_2 = \sigma_2'$$

als Grenzbedingung.

Die Größe $\gamma = \eta / \lambda$ nennt man den Gleitungskoeffizienten. Ist $\gamma = 0$, so haftet die Flüssigkeit an der Wand. Hat γ von null verschiedene Werte, so gleitet die Flüssigkeit längs der Wand.

4. Die Größe η, die Reibungskonstante, hängt nur von der Flüssigkeit allein ab, während λ oder γ von der Natur der beiden sich berührenden Substanzen abhängt. Den Wert $\varphi = 1/\eta$ bezeichnet man als den Fluiditätskoeffizienten. Eine Flüssigkeit mit geringer Reibung hat große Fluidität. Die Reibungskonstante bezeichnet man auch häufig als Reibung, Zähigkeit oder Viskosität. Die Reibungskonstante einer Flüssigkeit, dividiert durch die Reibungskonstante des Wassers bei 0^0 (oder bei einer anderen anzugebenden Temperatur), wird häufig als die spezifische Zähigkeit bezeichnet. Da erfahrungsgemäß die Reibung einer Flüssigkeit oder eines Gases sich stark mit der Temperatur ändert, so muß man immer angeben, auf welche Temperatur sich die betreffende Konstante bezieht.

5. Die Reibungskonstante η läßt sich nach Poisson[1] und Maxwell[2] noch in anderer Weise auffassen, welche Betrachtung sowohl für feste, als für flüssige und gasförmige Körper gilt.

Es sei in einem Körper irgend eine Deformation S vorhanden und die dadurch entstehende elastische Kraft sei F, dann ist $F = ES$, wo E der Koeffizient der Elastizität für die betreffende Deformation ist. Ist der Körper frei von Reibung, so bleibt $F = ES$ und also auch $\frac{dF}{dt} = E \frac{dS}{dt}$. Hat dagegen der Körper die Eigenschaft der Zähigkeit, so strebt F abzunehmen und zu verschwinden, in einem Verhältnis, das von F und der Natur der Flüssigkeit abhängt. Man kann daher für einen solchen Körper setzen

$$\frac{dF}{dt} = - \frac{F}{T} \quad ,$$

wo T eine Konstante ist, von den Dimensionen einer Zeit. Daraus ergibt sich

$$F = A e^{-\frac{t}{T}} \quad ,$$

worin A eine Konstante ist. Da für $t = 0$, $F = ES$ ist, so wird,

$$F = ES e^{-\frac{t}{T}} \quad .$$

[1] S. D. Poisson, Journ. de l'école polytechn. **13.** 139. 1831. — [2] J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) **35.** 133 u. 210. 1868.

Ändert sich zugleich noch S mit der Zeit, so ist der allgemeinere Ansatz

$$\frac{dF}{dt} = E\frac{dS}{dt} - \frac{F}{F} \quad ,$$

was anzeigt, daß die Kraft F allmählich von selbst verschwindet. Ist dS/dt konstant, also eine stationäre Bewegung in dem Körper vorhanden, so wird

$$F = ET\frac{dS}{dt} + Ce^{-\frac{t}{T}} \quad ,$$

welches zeigt, daß die Kraft mit wachsender Zeit sich einem Grenzwert $ET\frac{dS}{dt}$ nähert. Die Größe ET, mit welcher die Verschiebungsgeschwindigkeit multipliziert werden muß, um die Kraft zu geben, ist der Koeffizient der Zähigkeit η. Es ist also die Zähigkeit aufzufassen als das Produkt aus dem für die betreffende Verschiebung geltenden Elastizitätsmodul E und einer Zeit, welche MAXWELL die Relaxationszeit nennt.[1]

6. Aus der Definition

$$K = \eta f \frac{\partial u}{\partial x} \quad ,$$

in der K eine Kraft, f eine Fläche, u eine Geschwindigkeit bedeutet, ergeben sich die Dimensionen von

$$\eta = \left[\frac{K}{f}\,\frac{L}{u}\right] = \left[\frac{K}{f}\,T\right] = \left[\frac{M}{LT}\right] = \left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}\cdot\mathrm{sec}}\right] = \left[\frac{\mathrm{Dynen}\cdot\mathrm{sec}}{\mathrm{cm}^2}\right] \quad .$$

Dieselben Dimensionen ergeben sich natürlich auch aus der Bewegungsgleichung

$$\varrho\frac{du}{dt} = \eta\Delta u - \frac{\partial p}{\partial x} + X \quad ,$$

aus der sich ergibt, daß $\eta\Delta u$ gleich einer auf die Volumeneinheit bezogenen Kraft sein muß, also

$$[\eta\Delta u] = \left[\frac{M}{L^2T^2}\right] \quad , \qquad [\eta] = \left[\frac{M}{LT}\right] \quad .$$

II. Die Reibung tropfbarer Flüssigkeiten.

A. Methoden zur Bestimmung der Reibungskoeffizienten für Flüssigkeiten.

7. Die experimentelle Bestimmung der Reibungskoeffizienten für verschiedene Flüssigkeiten und Gase hat außer der Festlegung der Konstanten selbst die Aufgabe, zu bestimmen, ob und in welcher Weise sie von anderen Größen, insbesondere der Temperatur, dann von der chemischen Zusammensetzung derselben abhängen.

[1] Weitere Literatur über allgemeine Theorie der Reibung von Flüssigkeiten: O. TUMLIRZ, WIED. Ann. **40.** 146. 1890. — P. DUHEM, Mem. de la Soc. des sciences phys. et nat. Bordeaux (5) **2.** 210. 1896; Beibl. **21.** 324. 1897. — L. NATANSON, Bull. Krakau 1901. p. 95 u. 161; 1902 p. 19; Beibl. **25.** 759. 1901; **26.** 744. 1902. — G. JÄGER, Wien. Ber. **103.** (II) 251. 1894. — A. KORN, Eine mechanische Theorie der Reibung. Berlin 1901. — P. DUHEM, C. R. **134.** 149. 265. 456. 580. 686. 1088. 1272. 1902. — S. ZAREMBA, Krak. Anz. 1903. p. 85, 380 u. 403. — L. NATANSON, Ztschr. f. phys. Chemie **43.** 179. 185. 1903; Phys. Ztschr. **4.** 541. 1903; Krak. Anz. 1903. p. 268. 283. — P. DUHEM, C. R. **135.** 939. 1902; **136.** 281. 343. 592. 858. 1032. 1903; Recherches sur l'hydrodynamique. Paris 1904; Beibl. **29.** 854. 1905. — H. HAHN, G. HERGLOTZ, K. SCHWARZSCHILD, Ztschr. f. Math. u. Phys. **51.** 411. 1905. — G. JAUMANN, DRUDES Ann. **8.** 752. 1902. — C. W. OSEEN, Arkiv for Mat. Astr. och Fysik **3.** 20. 1907; Beibl. **31.** 1096. 1907.

Die Methoden, für tropfbare Flüssigkeiten die Größe η zu bestimmen, sind bisher im wesentlichen dreifacher Art. Die erste und am meisten angewendete Methode besteht darin, daß man die Flüssigkeiten unter konstantem Druck durch enge Kapillarröhren fließen läßt. Die zweite Methode besteht darin, daß man eine Scheibe oder eine Kugel oder einen Zylinder in der Flüssigkeit Schwingungen ausführen läßt und die Dämpfung beobachtet, welche diese erleiden. Die dritte endlich besteht darin, daß man einen mit der Flüssigkeit erfüllten Hohlkörper Drehungen machen läßt und ebenfalls aus der Dämpfung die Kraft bestimmt, welche die Flüssigkeit auf die Wände des Gefäßes ausübt.

Die zahlreichsten Versuche sind nach der Methode des Durchflusses durch Röhren angestellt. Sie mögen zuletzt besprochen werden.

§ 2. Methode der Schwingungen oder Rotationen eines mit der Flüssigkeit erfüllten Körpers.

8. Die Methode der Schwingungen einer mit Flüssigkeit erfüllten Kugel ist von v. HELMHOLTZ und PIOTROWSKI[1] ausgearbeitet und benutzt worden.

Eine hohle Metallkugel, deren Innenfläche vergoldet war, war an einem Draht aufgehängt und wurde um diesen in drehende Schwingungen versetzt, nachdem die Kugel mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war. Es wurde die Schwingungsdauer dieser Drehungen und ihr logarithmisches Dekrement gemessen. Aus diesen kann man direkt ableiten eine Größe K, welche das Verhältnis des Maximums der Reibungskraft zum Maximum der Drehungsgeschwindigkeit angibt und ferner einen Winkel ϑ, welcher den Phasenunterschied zwischen Geschwindigkeit und Kraft bestimmt. Untersucht wurden: Brunnenwasser, ausgekochtes Wasser, vier Chlornatriumlösungen, Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol, Glyzerin, Olivenöl, Zuckersirup, Eiweißlösung, Eiweißölemulsion, defibriniertes Blut, Milch.

Die erhaltenen Werte gelten nur für das benutzte Gefäß mit Goldwandung und für mittlere Sommertemperatnr.

HELMHOLTZ hat nun durch mathematische Analyse diesen Vorgang verfolgt und die Gleichungen entwickelt, durch welche aus den Werten von K und ϑ sich sowohl die innere Reibung η als die äußere Reibung λ, bezw. der Gleitungskoeffizient $\gamma = \eta / \lambda$ berechnen lassen. Die Gleichungen sind so kompliziert, daß auf die Abhandlung verwiesen werden muß und nur das Resultat angegeben werden kann. Es zeigt sich, daß die Gleitung an dieser Metallwand nicht gleich null ist, wie man es aus früheren Versuchen vermuten konnte, sondern zum Teil recht beträchtliche Werte hat und daß aus diesem Grunde die beobachteten Schwingungsdauern nicht genügend genau sind, um sichere Resultate zu erhalten. Es ergab sich für Brunnenwasser

$$\eta = 0{,}011858 \left(\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm \cdot sec}}\right) \quad , \qquad \gamma = 0{,}23534 \,\mathrm{cm} \quad .$$

Aus POISEUILLES Versuchen für dieselbe Temperatur $24{,}5^0$ (s. unten) ergab sich $\eta = 0{,}0095206\,(\mathrm{g}/\mathrm{cm \cdot sec})$, also nahe im Verhältnis 4:5 kleiner. Die Phasendifferenz zwischen der Bewegung des Gefäßes und der anliegenden Flüssigkeit beträgt $25^0 15'$ oder 1,616 Zeitsekunden für Wasser. Für Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff ergaben sich dagegen so kleine Werte von γ, daß es vielleicht gleich null gesetzt werden kann. Doch ist auch bei ihnen η zu groß gefunden.

[1] H. v. HELMHOLTZ und G. v. PIOTROWSKI, Wien. Ber. **50.** 107. 1860. Abgedr. in H. v. HELMHOLTZs Wissensch. Abh. **1.** 172.

9. Indes ist die Folgerung, daß bei diesen Versuchen wirkliche Gleitung stattfinde, doch nicht vollständig bewiesen. Bei Versuchen mit einer innen versilberten Kapillare fand WHETHAM[1] keine Gleitung und anch bei Versuchen, die wie diejenigen von HELMHOLTZ und PIOTROWSKI angestellt waren, war keine Gleitung zu finden. WHETHAM schiebt das HELMHOLTZsche Resultat auf nicht genügend berücksichtigten Temperatureinfluß und auf Inkonstanz der bifilaren Aufhängung. BRODMANN[2] hat dagegen bei einer ähnlichen Methode eine Gleitung, wenn auch in viel geringerer Größe als HELMHOLTZ und PIOTROWSKI gefunden.

10. Eine ähnliche Methode hat MÜTZEL[3] angewendet, indem er das logarithmische Dekrement eines schwingenden, bifilar aufgehängten Zylinders beobachtete, der mit der Flüssigkeit gefüllt war. Die Theorie der Versuche hat O. E. MEYER[4] gegeben. MÜTZEL wendete seine Methode auf die Untersuchung von Wasser und Salzlösungen an. Der Zylinder bestand aus Glasboden und Messingmantel. Eine Gleitung ergab sich bei diesen Versuchen nicht.[5]

11. Eine andere hierher gehörige Methode ist von BRODMANN[6] benutzt worden. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird zwischen zwei konzentrische Kugeln oder zwischen zwei koaxiale Zylinder gebracht, von denen die äußeren Teile in gleichmäßige Rotation versetzt werden, während das dadurch auf die inneren Teile (Kugel oder Zylinder) ausgeübte Drehungsmoment gemessen wird. Die erste Methode mit Kugeln, die schon von ELIE[7] angewandt wurde, gab keine brauchbaren Resultate, wohl weil die Theorie nicht genügend entwickelt ist, dagegen erlaubte die Methode mit Zylindern, die schon von MARGULES[8] theoretisch und von COUETTE[9] experimentell benutzt war, konstante Werte der Reibungskoeffizienten zu ermitteln. Es ergab sich aber auch eine kleine Gleitung an vergoldeten Flächen. Die Methode ließ sich auch auf sehr zähe Flüssigkeiten anwenden. Dieselbe Methode, mit Zylindern, hat auch DREW[10] benutzt, doch findet er keine Gleitung.

§ 3. Methode der Dämpfung schwingender Scheiben oder Kugeln.

12. Die zweite Methode besteht darin, die Schwingungsdauer und das logarithmische Dekrement einer Scheibe zu bestimmen, welche in einer Flüssigkeit drehende Schwingungen macht. Diese Methode wurde von COULOMB[11] zuerst angewendet, dann von O. E. MEYER[12] theoretisch und experimentell ausgearbeitet, MEYER brachte auf eine Achse zwei Scheiben parallel an, von denen die untere in einem mit der Flüssigkeit gefüllten Gefäß Schwingungen ausführte, während die obere, die sich in Luft drehte, eine Teilung trägt, welche durch ein Fernrohr beobachtet wurde. Die Achse war an einem langen Messingdraht befestigt. Die Theorie der Versuche ist von MEYER ausführlich entwickelt worden. Sie kann natürlich nur in mehr oder minder großer Annäherung entwickelt werden, da die Differentialgleichungen sich nicht exakt integrieren lassen. Es konnte nur diejenige Reibung berücksichtigt werden, welche zwischen den horizontalen Schichten der Flüssigkeit stattfindet, nicht aber diejenige, durch welche die Bewegung über den Rand der Scheibe hinaus übertragen wird. Infolgedessen ergaben sich zu große Werte für die Reibungskoeffizienten, im Vergleich zu den mittels Strömung durch Kapillarröhren ermittelten. Die Beobachtungen selbst liefern unmittelbar nicht η selbst, sondern $\sqrt{\eta}$. Es ergab sich z. B. für destilliertes

[1] W. C. WHETHAM, Phil. Trans. **181**. 559. 1890. — [2] C. BRODMANN, WIED. Ann. **45**. 159. 1892. — [3] K. MÜTZEL, WIED. Ann. **43**. 15. 1891. — [4] O. E. MEYER, WIED. Ann. **43**. 1. 1891. — [5] Siehe J. BUCHANAN u. H. W. MALCOLM, Phil. Mag. **9**. 251. 1905. — [6] C. BRODMANN, WIED. Ann. **45**. 159. 1892. — [7] M. B. ELIE, Journ. de phys. (2) **1**. 224. 1882. — [8] M. MARGULES, Wien. Ber. **83**. (II) 588. 1881. — [9] COUETTE, Ann. chim. phys. (6) **21**. 433. 1898. — [10] E. R. DREW, Phys. Rev. **12**. 184. 1901. — [11] C. A. COULOMB, Mém. de l'Institut national **3**. 261. 1798. — [12] O. E. MEYER, CRELLES Journ. **59**. 229. 1861; POGG. Ann. **113**. 85. 1861.

Wasser bei 8,7° der Reibungskoeffizient 0,01689, während er nach den Strömungsversuchen für diese Temperatur 0,0186 ist, also etwa im Verhältnis 6 : 5 zu groß. Später hat O. E. MEYER[1] nach dem Vorgang von W. KÖNIG (s. unten) eine Korrektion an seinen Formeln angebracht, durch welche die Zahlen seiner Versuche in viel bessere Übereinstimmung mit den aus Strömungsversuchen erhaltenen gebracht sind. MEYER wendete diese Methode an, um die Reibung von Wasser und von Salzlösungen verschiedener Konzentration zu bestimmen. Auch gemischte Salzlösungen und Rüböl unterwarf er dem Versuch. Die Methode erfordert verhältnismäßig größere Mengen von Flüssigkeit.

13. Nach derselben Methode hat GROTRIAN[2] Wasser und einige Salzlösungen untersucht, namentlich zu dem Zwecke, um die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur zu ermitteln, für welche Größe nämlich ein naher Zusammenhang zwischen Fluidität und elektrischem Leitungsvermögen sich ergibt. Als Temperaturkoeffizienten der Fluidität $\varphi(=1/\eta)$ für eine bestimmte Temperatur (18°) bezeichnet GROTRIAN die Größe $\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt}$. Sind also t_1 und t_2 zwei Temperaturen, η_1, η_2 die dabei beobachteten Reibungskoeffizienten, so ist

$$\frac{\eta_1 - \eta_2}{t_2 - t_1}\,\frac{\eta_1\,\eta_2}{\eta_{18}} = \left(\frac{d\frac{1}{\eta}}{dt}\,\eta\right)_{18}$$

der Temperaturkoeffizient β_{18} der Fluidität. Untersucht wurden Lösungen von NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $ZnSO_4$ in verschiedenen Konzentrationen.

Der Gang von β mit wachsendem Prozentgehalt stimmt zuweilen sehr auffallend überein mit dem Gang der entsprechenden Koeffizienten für die galvanische Leitungsfähigkeit.

14. Die Dämpfungsmethode gab immer größere Werte als die Transpirationsmethode und das auch als die MEYERsche Versuchsmethode durch TH. S. SCHMIDT[3] abgeändert wurde. Eine andere Berechnungsweise durch GROSSMANN[4] gab ebenfalls keine Übereinstimmung. Dagegen hat W. KÖNIG, der Beobachtungen nach dieser Methode angestellt und, wie die übrigen Beobachter, zu große Resultate erhalten hatte[5], später eine Korrektur der Berechnung angebracht[6], die auch von O. E. MEYER akzeptiert wurde, durch welche für den Reibungskoeffizienten des Wassers sich ein Wert ergab, der mit dem aus Ausflußversuchen bestimmten bis auf 1% übereinstimmt, nämlich für 17°

$$\eta = 0{,}01112 \quad ,$$

während die Ausflußversuche von	POISEUILLE . .	0,01089
„ „ „ „	GROTRIAN . . .	0,01106
„ „ „ „	KÖNIG	0,01105

ergaben.[7]

15. KÖNIG[8] hat dann die Dämpfungsmethode in anderer Weise benutzt, indem er statt sich drehende Scheiben vielmehr sich drehende Kugeln anwendete und deren logarithmisches Dekrement bestimmte. Die Versuche ergaben mit der eben erwähnten Korrektion Übereinstimmung mit den aus Transpirationsversuchen ermittelten Zahlen.[9]

---

[1] O. E. MEYER, WIED. Ann. **32**. 642. 1887. — [2] O. GROTRIAN, POGG. Ann. **157**. 130. 1876. — [3] TH. S. SCHMIDT, WIED. Ann. **16**. 633. 1882. — [4] W. GROSSMANN, Inaug.-Diss. Breslau 1880. — [5] W. KÖNIG, WIED. Ann. **25**. 618. 1885. — [6] W. KÖNIG, ibid. **32**. 194. 1887. — [7] Eine andere Formel hat C. ZAKRZEWSKI (Beibl. **26**. 919. 1902) auf Grund der NATANSONschen Reibungstheorie gegeben. — [8] W. KÖNIG, WIED. Ann. **32**. 194. 1887. — [9] Ähnliche Versuche haben J. PERRY, J. GRAHAM u. C. W. HEATH, Phil. Mag. (5) **35**. 441. 1893, mit Wallratöl zwischen 5,2° und 84,5° angestellt.

§ 4. Methode der Strömung durch Kapillaren. (Transpirationsmethode.)

16. Bei weitem die meisten Untersuchungen über die innere Reibung sind mittels der Methode des Durchflusses durch kapillare Röhren gemacht worden, da einerseits hierbei die Theorie vollständig exakt zu entwickeln ist, andererseits die Beobachtungen leicht mit großer Genauigkeit und ohne große Mühe anzustellen sind.

Rein empirisch hatte schon POISEUILLE im Jahre 1842 gezeigt[1], daß die Gesetze der Strömung von Flüssigkeiten durch kapillare Röhren von nicht zu geringer Länge und unter nicht zu hohem Drucke sehr einfache seien. Er hatte aus seinen Versuchen die Formel aufgestellt:

$$V = \frac{k P D^4}{L} \quad ,$$

worin V die pro Zeiteinheit ausgeflossene Flüssigkeitsmenge, P der Druck (in Millimetern Quecksilber), D der Durchmesser, L die Länge der Röhre und k ein Koeffizient ist, der nur von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängt. Es gelang dann STOKES[2], HAGENBACH[3], F. NEUMANN[4], HELMHOLTZ[5] u. a., dieses Gesetz auch aus den Grundgleichungen der Hydrodynamik reibender Flüssigkeiten abzuleiten.

17. Die Grundvoraussetzung ist dabei die, daß alle einzelnen Flüssigkeitsfäden in der Röhre parallel sind, d. h. daß jedes einzelne Teilchen nur eine fortschreitende Bewegung in Richtung der Achse der Röhre hat, keine Bewegung in einem Querschnitt. Aus dieser Annahme ergibt sich, daß das Gesetz erst für einigermaßen lange und enge Röhren gelten kann, da an der Einströmungsöffnung innere Wirbelbewegungen stattfinden müssen, die sich erst innerhalb der Röhre verlieren.[6] Die Röhre muß also so lang sein, daß dieser störende Teil nichts am Resultat ändert. Ist diese Annahme aber erfüllt, so ist in die Differentialgleichungen der Bewegung einzuführen $u = 0$, $v = 0$, wenn die Röhrenachse als z-Achse genommen wird.

Dann ergibt sich aus dem Prinzip der Kontinuität $\partial w/\partial z = 0$ und weiter $\partial p/\partial x = 0$, $\partial p/\partial y = 0$. Es wird dann

$$\varrho \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial z} - \eta \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right) = 0 \quad .$$

Da w also, außer von t, nur von x und y, dagegen p nur von z abhängig ist, so ist $\partial p/\partial z = c$ und

$$\varrho \frac{\partial w}{\partial t} - \eta \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right) = -c \quad .$$

Wenn die Bewegung eine stationäre ist, so ist $\partial w/\partial t = 0$ und

$$\eta \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right) = c \quad .$$

Da $\partial p/\partial z = c$ also $p = cz$ ist, d. h. der Druck sich linear in der Röhre ändert, so läßt sich c aus der Druckhöhe, d. i. der Differenz von Anfangs- und Enddruck $p_a - p_e$ und der Länge L, ausdrücken durch

---

[1] J. L. M. POISEUILLE, C. R. **15**. 1167. 1842. — [2] G. STOKES, Cambridge Phil. Trans. **8**. 304. 1847. — [3] E. HAGENBACH, POGG. Ann. **109**. 385. 1860. — [4] F. NEUMANN, Einl. in die theor. Physik, p. 246. 1883 (1858/59). — [5] H. v. HELMHOLTZ, Wien. Ber. **40**. 607. 1868. — [6] K. LUDWIG u. J. STEFAN, Wien. Ber. **32**. 25. 1858.

$$c = -\frac{p_a - p_e}{L} = -\frac{P}{L} \quad .$$

Die Grenzbedingungen, die an der Grenze der Flüssigkeit, d. h. an der Röhrenwand, zu erfüllen sind, reduzieren sich auf

$$\frac{\partial w}{\partial N} = \frac{\lambda}{\eta} \quad ,$$

wenn λ der Koeffizient der äußeren Reibung, N die Normale der Röhre ist. Für kreisförmige Röhren vom Radius R wird

$$w = -\frac{c}{4\eta}\left[R^2 + \frac{2\eta}{\lambda}R - (x^2 + y^2)\right] \quad ,$$

also, wenn man den Wert von c einträgt,

$$w = \frac{P}{4\eta L}\left[R^2 + \frac{2\eta}{\lambda}R - (x^2 + y^2)\right] \quad .$$

Das in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt ausfließende Volumen V ist

$$V = 2\pi\int_0^R w\varrho\, d\varrho = \frac{\pi P}{8\eta L}\left(R^4 + \frac{4\eta}{\lambda}R^3\right) \quad .$$

Wenn die Flüssigkeit an der Wand haftet, also $\lambda = \infty$ ist, so ergibt sich

$$V = \frac{\pi P}{8\eta L}R^4 \quad .$$

Diese Formel stimmt genau mit der POISEUILLEschen überein. Man nennt das durch diese Formel ausgedrückte Gesetz das POISEUILLEsche Gesetz.

Die Konstante k der POISEUILLEschen Formel ist also gleich $\pi/128\,\eta$.

Übrigens lassen sich nicht nur für kreisförmige, sondern für Röhren mit einer Menge anderer Querschnitte die betreffenden Bewegungen vollständig ermitteln.[1]

18. Das POISEUILLEsche Gesetz gilt nur für Röhren, deren Länge mehr als ein gewisses Vielfaches des Querschnitts ist. Je enger die Röhre, um so kürzer darf sie sein.

Die Grenze für die Länge einer Röhre, die noch dem POISEUILLEschen Gesetz genügen soll, wäre nach F. NEUMANN dann gegeben, wenn die Geschwindigkeit des zentralen Fadens gleich der freien Fallgeschwindigkeit wäre.[2] Diese Bedingung führt auf die Formel für die Grenzlänge

$$l_0 = \frac{\sqrt{2gP}\cdot\delta\cdot R^2}{8\eta} \quad ,$$

worin P der Druck der drückenden Flüssigkeitssäule, δ ihre Dichtigkeit ist. Die Versuche von HAGEN[3] ergeben in der Tat diesen Grenzwert.

Ausführliche theoretische und experimentelle Untersuchungen von O. REYNOLDS[4] haben gezeigt, daß von einer bestimmten Geschwindigkeit der Flüssigkeit an die Bewegung nicht mehr die vorausgesetzte lineare ist, sondern eine turbulente wird.

[1] L. GRAETZ, SCHLÖMILCHs Zeitschr. f. Math. **25.** 316. 1879. — [2] F. NEUMANN, Einleitung in die theor. Physik, p. 257. 1883 (1859). — [3] E. HAGEN, Berl. Akad. d. Wiss. 1854. — [4] O. REYNOLDS, Phil. Trans. **174.** 935. 1883; **177.** (I) 171. 1886.

Diese Geschwindigkeit nennt er die kritische Geschwindigkeit. Sie ist dann erreicht, wenn die mittlere Geschwindigkeit v den Wert hat

$$v = \frac{2000\,\eta}{2\,R\,\delta},$$

wo δ die Dichtigkeit der Flüssigkeit, R der Radius der Röhre ist.

BARNES und COKER[1] haben versucht, experimentell die kritische Geschwindigkeit von REYNOLDS festzustellen, doch gelang das nur annähernd.

Für weite oder für verhältnismäßig kurze Röhren gelten andere Gesetze, die experimentell vielfach studiert und auch in Formeln gefaßt wurden.[2] (Weiteres darüber s. „Hydrodynamik.")

19. HAGENBACH[3] hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß man unter dem Drucke P in der POISEUILLEschen Formel nur denjenigen Druck verstehen dürfe, welcher wirklich zur Überwindung des Reibungswiderstands diene, also von dem Gesamtdruck denjenigen abzuziehen habe, welcher der ausfließenden Flüssigkeit eine gewisse lebendige Kraft erteilt. Man hat von dem nach der POISEUILLEschen Formel berechneten Reibungskoeffizient einen Abzug zu machen (HAGENBACHsche Korrektion). Die Größe dieser Korrektion ist, wie COUETTE[4], FINKENER[5] und WILBERFORCE[6] zeigten

$$-\frac{\delta V}{8\pi L},$$

wo δ die Dichtigkeit der Flüssigkeit ist, so daß

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8\,V L} - \frac{V\delta}{8\pi L}$$

wird.

Die HAGENBACHsche Korrektion macht, wie WILBERFORCE gezeigt, die POISEUILLEschen Versuche zum Teil noch besser übereinstimmend. COUETTE[7], der eine sehr ausführliche und sorgfältige Untersuchung über die Grenzen für die Brauchbarkeit der Transpirationsmethode und über die anzubringenden Korrektionen veröffentlicht hat, gibt noch eine andere Korrektion an, die an der Länge der Röhre wegen der Anfangs- und Endteile, die vom permanenten Regime abweichen, anzubringen ist. KNIBBS[8] hat speziell die Frage der Korrektionen sehr eingehend untersucht, auch die bis dahin angestellten Messungen kritisch behandelt.

Eine ausführliche und sorgfältige Untersuchung über die Grenze der Gültigkeit des POISEUILLEschen Gesetzes bei geraden und gewundenen Röhren hat auch GRÜNEISEN[9] angestellt.

Die HAGENBACHsche Korrektion ist nur anzubringen, wenn die Flüssigkeit mit einer gewissen Geschwindigkeit frei ausströmt, nicht auch dann, wenn die Flüssigkeit diese Geschwindigkeit zwar in der Röhre selbst besitzt, aber nicht mit dieser ausströmt. Wenn die Flüssigkeit nach dem Durchfluß durch die Röhre in ein weiteres Gefäß gelangt und dieses allmählich erfüllt, so wird ihre Ge-

---

[1] H. T. BARNES und E. G. COKER, Proc. Roy. Soc. **74.** 341. 1905. — [2] O. E. MEYER, POGG. Ann., Jubelbd., p. 1. 1874. — H. MERCZYNG, WIED. Ann. **39.** 912. 1890. — J. MORROW (Proc. Roy. Soc. **76.** 205. 1905) bestimmte experimentell die Druckverteilung und Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt weiterer Röhren. — [3] E. HAGENBACH, POGG. Ann. **109.** 385. 1860. — [4] M. COUETTE, Ann. chim. phys. (6) **21.** 433. 1890; Journ. de Phys. (2) **9.** 560. 1890. — [5] FINKENER u. R. GARTENMEISTER, Ztschr. f. phys. Chemie **6.** 524. 1890. — [6] L. R. WILBERFORCE, Phil. Mag. (5) **31.** 407. 1891. — [7] M. COUETTE, Ann. chim. phys. (6) **21.** 433. 1890; Journ. d. Phys. (2) **9.** 560. 1890. — [8] G. H. KNIBBS, Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 1895; Beibl. **21.** 574. 575. 1897. — [9] E. GRÜNEISEN, Wissensch. Abhandl. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt **4.** 153. 1905.

schwindigkeit unmerklich und die HAGENBACHsche Korrektion ist nicht anzubringen. In manchen Fällen ist auch bei sehr sorgfältigen Arbeiten die HAGENBACHsche Korrektion zu Unrecht angebracht worden.

20. Was nun die Versuche anbetrifft, so sind diese mit geringen Modifikationen gewöhnlich so angestellt worden[1], daß die Kapillarröhre in einem Bade von bestimmter Temperatur sich befand, und einerseits in einem Rohre befestigt war, welches die Flüssigkeit enthielt und das oben in ein weites Gefäß auslief. Das Volumen dieses Gefäßes wird bestimmt und die Zeit gemessen, in welcher dieses Volumen sich durch die Kapillare entleert. Eine Schwierigkeit bei diesen Versuchen besteht in der Abhaltung der Staubteilchen in der Kapillare.

Bei gebogenen oder gewundenen Kapillaren, die man zuweilen angewendet hat, um sie bequemer in Heizbädern unterzubringen, ist die Anwendung des POISEUILLEschen Gesetzes von vornherein wegen der Zentrifugalkräfte, die dabei auftreten, nicht erlaubt und tatsächlich gilt es auch dann nur in weit engeren Grenzen.[2]

§ 5. Andere Methoden.

21. Außer den drei besprochenen Methoden sind einige andere zuweilen benutzt worden, namentlich bei der Untersuchung sehr zäher Flüssigkeiten und bei der Untersuchung einer etwaigen Oberflächenzähigkeit. Diese Methoden — fallende Kugeln, akzidentelle Doppelbrechung, Kapillarwellen — werden bei der Besprechung der Reibung sehr zäher Flüssigkeiten erwähnt werden.

B. Die Beobachtungen über Zähigkeit von Flüssigkeiten und ihre Resultate.

22. Weitaus die meisten Versuche sind nach der Transpirationsmethode angestellt worden. Bei den untersuchten Flüssigkeiten ist zu unterscheiden, ob sie einfache Flüssigkeiten, gemischte Flüssigkeiten oder Lösungen von Salzen bezw. Säuren sind. Bei den ersteren kommt allein die Abhängigkeit der Reibung von Temperatur und Druck und von der chemischen Konstitution in Betracht, bei den Mischungen und Lösungen auch von dem Gehalt der Flüssigkeiten an den gemischten Teilen bezw. an Lösungsmittel und gelöster Substanz.

§ 6. Die Untersuchungen über einfache Flüssigkeiten (organische und unorganische).

23. Nach den Untersuchungen von POISEUILLE, die sich auf Wasser, Gemische von Alkohol und Wasser und stark verdünnte Salzlösungen bezogen, wurden zunächst wahllos Gemische und Lösungen den Messungen unterworfen, bis zuerst RELLSTAB[3] eine Reihe von organischen Flüssigkeiten der Messung nach der Transpirationsmethode unterwarf. Einen Teil derselben Flüssigkeiten untersuchte dann auch GUEROUT.[4] Für eine sehr große Anzahl von organischen Flüssigkeiten bestimmten dann PRIBRAM und HANDL[5] in drei Arbeiten die spezifische Zähigkeit. Ihre Arbeiten sind die ersten sehr ausgedehnten über die Frage des Zusammenhangs der Reibung mit der chemischen Konstitution, doch geht die Genauigkeit ihrer Resultate häufig nicht über 2—3 %. Sie suchten zuerst den Einfluß der chemischen Konstitution auf die Zähigkeit genauer zu bestimmen

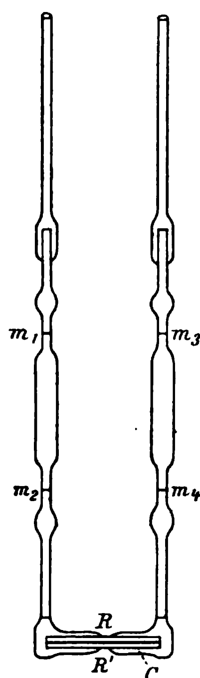
---

[1] G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **99.** 221. 1856. — [2] E. GRÜNEISEN, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4.** 153. 1905. — [3] L. RELLSTAB, Transpir. homol. Flüssigk. Diss. Bonn 1868. — [4] A. GUEROUT, C. R. **81.** 1027. 1875; **83.** 1296. 1876. — [5] R. PRIBRAM und A. HANDL, Wien. Ber. (II) **78.** 113. 1878; (II) **80.** 17. 1879; (II) **84.** 717. 1881.

und erhielten auch eine Reihe von positiven Resultaten, denen aber zum Teil eklatante Ausnahmen gegenüberstehen. Bei weiteren gelegentlichen Untersuchungen bestimmten ROSENCRANZ[1] die Reibung von Wasser und Glyzerin, KÖNIG[2] die von Wasser und einigen organischen Substanzen, letzterer nach der Dämpfungsmethode.

24. Die zunächst folgende Arbeit, die direkt einfachen Flüssigkeiten gewidmet war, ist die von GARTENMEISTER[3], welcher eine große Reihe organischer Substanzen nach der POISEUILLEschen Methode untersucht hat, und zwar: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Äther und Ester, Halogenverbindungen der Fettreihe, Ketone. Von den (bei 20°) auftretenden Regelmäßigkeiten ist zu erwähnen, daß in homologen Reihen die Zähigkeit proportional dem Quadrat des Molekulargewichts variieren soll.

COLSON[4] untersuchte verschiedene Flüssigkeiten, Glyzerin, Lösungen der Xylole in Benzol u. s. w. Bei den Siedetemperaturen der Flüssigkeiten waren die Ausflußzeiten ziemlich genau proportional den Wurzeln aus den Dichtigkeiten. Das gilt aber für sehr zähe Flüssigkeiten nicht.



Figur 454.

25. Eine sehr ausführliche und sorgfältige Untersuchung, die ausführlichste in diesem Gebiet, von 70 organischen Flüssigkeiten haben THORPE und RODGER[5] ausgeführt. Ihr Apparat ist in Figur 454 dargestellt. Durch die kurze enge Kapillare C wird die Flüssigkeit bald von rechts nach links, bald von links nach rechts aus den vertikalen Teilen des Apparats getrieben. Es wurde die Zeit bestimmt, in welcher die Flüssigkeit links von der Marke m_1 zu m_2 fiel, oder rechts von m_3 zu m_4. Untersucht wurden 7 Paraffine, 8 ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 26 Halogenverbindungen aus der Fettreihe, 4 Schwefelverbindungen, 5 Aldehyde und Ketone, 5 Fettsäuren, 2 Anhydride, 6 aromatische Körper, 12 Alkohole, Äther und Stickstoffperoxyd.

In einer folgenden Arbeit[6] dehnten sie die Untersuchung auf eine Reihe von Estern aus. Durchgängige Beziehungen zur chemischen Konstitution ergab das große, sorgfältig bearbeitete Material nicht.

26. GUYE und FRIEDRICH[7] haben einige Flüssigkeiten mit dem OSTWALDschen Transpirationsapparat[8] untersucht und Werte, die mit denen von THORPE und RODGER gut übereinstimmten, gefunden.

VÖLLMER[9] hat die Reibung von Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Benzol in der Nähe der Siedetemperatur gemessen.

KANN[10] untersuchte die Reibung von flüssigem Brom bei verschiedenen Temperaturen und stellte die Temperaturabhängigkeit durch eine sehr komplizierte Formel (mit vier Konstanten) dar.

SCARPA[11] hat die Reibung von flüssigem Phenol von + 80° bis unter den Schmelzpunkt untersucht.

---

[1] O. E. MEYER, WIED. Ann. **2**. 387. 1877. — [2] W. KÖNIG, WIED. Ann. **25**. 618. 1885; **32**. 194. 1887. — [3] R. GARTENMEISTER, Ztschr. f. phys. Chem. **6**. 524. 1890; s. A. HANDL u. R. PRIBRAM, ibid. **9**. 529. 1892. — [4] A. COLSON, C. R. **113**. 740. 1891. — [5] T. E. THORPE u. J. W. RODGER, Phil. Trans. **185**. 397. 1894. — [6] T. E. THORPE u. J. W. RODGER, Proc. Roy. Soc. Lond. **60**. 152. 1896. — [7] PH. A. GUYE u. L. FRIEDRICH, Bull. Soc. Chim. (3) **19**. 164. 1898; Chem. Centralbl. **1**. 915. 1898. — [8] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. 285. 2887. — [9] B. VÖLLMER, Beibl. **19**. 364. 1895. — [10] L. KANN, Wien. Ber. **106**. 431. 1897. — [11] O. SCARPA, Nuov. Cim. **5**. 117. 1903.

BECK[1] bestimmte die Reibung frischen Blutes (vor dem Erstarren) und einiger anderer organischer Stoffe.[2]

27. Es ergab sich aus diesen Versuchen, daß, um wirklich wertvolle und vergleichbare Zahlen zu erhalten, vollkommene Reinheit der Substanzen und sehr genaue Temperaturbestimmungen notwendig sind. In bezug auf die Reinheit der Substanzen sind die Versuche von THORPE und RODGER bisher die besten. Doch haben ihre Resultate, da sie die HAGENBACHsche Korrektion an ihren Resultaten voll angebracht haben, was bei ihrer Methode nicht berechtigt ist, nicht die Genauigkeit, welche sie ihnen zuschreiben.[3]

Durchgängige Beziehungen der Reibung zur Konstitution haben sich nicht ergeben.

§ 7. Die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur.

28. Alle Versuche über Reibung von Flüssigkeiten zeigen, daß die Reibung außerordentlich stark mit wachsender Temperatur abnimmt, pro Grad oft um 3—6 %. Zur Darstellung der Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur hat POISEUILLE die Formel benutzt:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \alpha t + \beta t^2} .$$

Für kleinere Intervalle gab O. E. MEYER[4] die abgekürzte Formel:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \alpha t} .$$

SLOTTE[5] schlug die Formel vor:

$$\eta = \frac{c}{a + t} - b .$$

29. GRAETZ[6] hat aus Betrachtungen über die Art, wie die Reibung zustande kommt (nämlich ausgehend von den oben p. 1375 angeführten MAXWELLschen Erörterungen), einen allgemeinen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Reibung gegeben. Ist nämlich t_0 die kritische Temperatur einer Flüssigkeit, P der kritische Druck, t_1 eine Temperatur, welche tief unter der Erstarrungstemperatur der Substanz liegt (die absolute Erstarrungstemperatur), so muß sich die Reibung allgemein darstellen lassen durch:

$$\eta = \frac{P + \alpha_1 (t_0 - t) + \alpha_2 (t_0 - t)^2 + \dots}{\beta_1 (t - t_1) + \beta_2 (t - t_1)^2 + \dots} .$$

Für Temperaturen, welche genügend weit von der kritischen Temperatur entfernt sind, geht diese Formel in erster Annäherung über in[7]:

$$\eta = A \frac{t_0 - t}{t - t_1} .$$

[1] K. BECK, Ztschr. f. phys. Chem. **48.** 641. 1904. — [2] Über die Reibung des Blutes und ihre Beziehung zur Herztätigkeit s. die Diskussionen von W. HEUBNER, K. BECK u. C. HIRSCH, Beibl. **30.** 297. 298. 1906. — W. HESS, Vierteljahrsschrift naturf. Ges. Zürich **51.** 236. 1906. — [3] Weitere Literatur über Zähigkeit von Flüssigkeiten: S. PAGLIANI, Suppl. alla Enciclopaedia di Chimica **5.** 1888/89 (Öle). — H. J. PHILLIPS, Chem. News **62.** 288. 1890 (Schmieröle). — JEANCARD u. SATIE, Bull. soc. chim. **25/26.** 519. 1901; Beibl. **25.** 676. 1901. — [4] O. E. MEYER, WIED. Ann. **2.** 387. 1877. — [5] K. F. SLOTTE, WIED. Ann. **14.** 13. 1881. — [6] L. GRAETZ, WIED. Ann. **34.** 28. 1888. — [7] Die Behauptung von SLOTTE (Beibl. **16.** 182. 1892), daß diese Formel nichts anderes als seine Formel

$$\eta = \frac{c}{a + t} - b$$

wäre, ist unrichtig. Denn die SLOTTEsche Formel enthält drei aus den Beobachtungen zu bestimmende Konstanten a, b, c., während die Formel von GRAETZ nur zwei willkürliche Konstanten, A und t_1, enthält. t_0 ist die kritische Temperatur der Flüssigkeit.

Bei 55 von 61 untersuchten Flüssigkeiten zeigte sich diese Formel in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Die Formel soll nur angewendet werden für Temperaturen, die weit von der kritischen Temperatur entfernt sind.

Auch für sehr viele von THORPE und RODGER untersuchte Flüssigkeiten ergibt die Formel gute Darstellung, für manche aber nicht. Dagegen kann die abgekürzte Formel, wie aus ihrer Ableitung schon hervorgeht, nicht für Flüssigkeiten in der Nähe der kritischen Temperatur gelten.

30. SLOTTE[1] schlug später noch einige andere empirische Formeln zur Darstellung der Beobachtungen vor, von welcher er insbesondere die Formel

$$\eta = \frac{c}{(a+t)^n}$$

mit drei Konstanten c, a, n für geeignet erachtet. Wie sehr die dabei erhaltenen Konstanten von dem benutzten Beobachtungsintervall abhängen, zeigen BONSFIELD und LOWRY.[2]

Noch kompliziertere Formeln untersuchte dann DUFF[3], nämlich

$$\eta = C\left(\frac{t+\alpha}{t+\beta}\right)^n \quad \text{und} \quad \eta = C\,a^{\operatorname{arctg} \alpha (t+\beta)} \quad .$$

BATSCHINSKI[4] findet aus den Beobachtungen von THORPE und RODGER, daß in sehr vielen Fällen die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur sich durch die Formel

$$\eta = \frac{C}{T^3}$$

darstellen lassen, wo T die absolute Temperatur ist. In anderen Fällen reicht aber diese Beziehung auch nicht aus.[5] Seine Berechnungen ergeben übrigens gewöhnlich sehr schlechten Anschluß dieser Formel an die Beobachtungen.

Man ist im wesentlichen für sehr ausgedehnte Temperaturintervalle auf Formeln mit mindestens drei Konstanten angewiesen.

31. PACHER[6] behauptet, daß Wasser in der Nähe von 4° eine Anomalie in bezug auf die Viskosität besitze, indem der Temperaturkoeffizient bei 4° einen Wendepunkt besitzt. Dasselbe fanden PACHER und FINOZZI[7] bei einigen Salzlösungen.

§ 8. Die Abhängigkeit der Reibung vom Druck.

32. Die Reibung von Flüssigkeiten ändert sich etwas bei höheren Drucken, Versuche darüber, nach der Ausflußmethode angestellt, sind zuerst von RÖNTGEN[8] und von WARBURG und SACHS[9] angestellt worden. Übereinstimmend fanden sie, daß die Reibungskonstante des Wassers bei höherem Drucke kleiner wird, dagegen bei anderen Flüssigkeiten mit dem Drucke wächst. Setzt man die Reibungskonstante bei einer bestimmten Temperatur t und dem Drucke 1 Atm. $= \eta_0$, so ist bei derselben Temperatur und einem Überdruck von $p\,\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ nach WARBURG und SACHS

$$\eta = \eta_0(1+\alpha p) \quad ,$$

[1] K. F. SLOTTE, Öfvers. Finska Vet. Förhandl. **32.** 116. 1890; **37.** 11. 1894; Beibl. **16.** 182. 1892; **19.** 547. 1895. S. auch CH. LEES, Phil. Mag. (6) **1.** 120. 1901. — [2] W. R. BONSFIELD u. T. M. LOWRY, Proc. Roy. Soc. **71.** 42. 1902; s. auch W. HECHLER, DRUDES Ann. **15.** 157. 1904. — [3] A. W. DUFF, Phys. Rev. **4.** 404. 1897. — [4] A. BATSCHINSKI, Beibl. **25.** 231. 789. 1901. — [5] S. auch A. BATSCHINSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **37.** 214. 1901; ferner Beibl. **28.** 953. 1904. — [6] G. PACHER, Nuov. Cim. (4) **10.** 435. 1899. — [7] G. PACHER u. L. FINOZZI, Atti Ist. Veneto **59.** (II) 1033. 1900. — [8] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **22.** 510. 1884. — [9] E. WARBURG u. J. SACHS, WIED. Ann. **22.** 518. 1884.

wobei sich für α folgende Werte ergaben

	Kohlensäure	Äther	Benzol	Wasser
$\alpha \cdot 10^6$	7470	730	930	− 170
t	25,1	20	20	20

Die Drucke gingen dabei bis zu 150 Atm.

Bei Marineleim fand Röntgen[1] eine vorübergehende Vermehrung der Reibung durch den Druck von 500 Atm.

Der Koeffizient α ist für Wasser negativ, die Reibung des Wassers nimmt also mit wachsendem Drucke ab.

33. Dasselbe fand Cohen[2] für Wasser bei Drucken bis zu 900 Atm. und Temperaturen bis zu 25°. Die Änderung der Viskosität ändert sich nicht dem Drucke proportional, sondern langsamer; trotzdem war kein Minimum der Viskosität zu beobachten.

Dagegen fand Hauser[3], der zunächst das Resultat von Röntgen, Warburg und Sachs und Cohen über den Einfluß des Druckes bei Wasser bestätigt, daß mit wachsender Temperatur der Einfluß des Druckes auf die Viskosität abnimmt und bei 32° ein Minimum erreicht. Bei dieser Temperatur ändert eine Drucksteigerung von 400 Atm. die Viskosität des Wassers nicht. Oberhalb 32° bewirkte erhöhter Druck Zunahme, nicht Abnahme der Viskosität.

§ 9. Die Reibung des Quecksilbers.

34. Für Quecksilber zeigte Warburg[4] entgegen der Beobachtung von Poiseuille, daß die äußere Reibung gegen Glas unendlich groß ist. Es ergab sich der Reibungskoeffizient bei 17,2°

$$\eta = 0{,}016021 \left(\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}}\right) .$$

Auch Villari[5] fand, daß das Poiseuillesche Gesetz für Quecksilber gilt doch weichen seine Konstanten sowohl untereinander, wie von derjenigen Warburgs außerordentlich ab.

35. Die Reibung des Quecksilbers ist dann von Koch[6] bis zu hohen Temperaturen (von − 21,4° bis + 340°) untersucht worden. Er stellte seine Beobachtungen durch die Formel

$$\eta = 0{,}016969 - 0{,}0000660525\, t + 0{,}00000020847\, t^2 - 0{,}0000000002455\, t^3$$

dar, und erhielt z. B. bei

$$t = 11{,}5 \quad , \qquad \eta = 0{,}01619 \quad ,$$
$$t = 196{,}7 \quad , \qquad \eta = 0{,}01018 \quad ,$$
$$t = 340{,}1 \quad , \qquad \eta = 0{,}008975 \quad .$$

Slotte[7] hat dann gezeigt, daß die Reibung des Quecksilbers nach diesen Versuchen sich nahezu umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ändert, also dargestellt werden können durch

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + 0{,}00366\, t} \quad ,$$

worin $\eta_0 = 0{,}01698$ ist. Die Abweichung der berechneten Werte von den beobachteten steigt allerdings auf mehr als 15 %.[8] Beobachtungen von Hahl

[1] W. C. Röntgen, Wied. Ann. **45.** 98. 1892. — [2] R. Cohen, Wied. Ann. **45.** 666. 1892. — [3] L. Hauser, Drudes Ann. **5.** 597. 1901. — [4] E. Warburg, Pogg. Ann. **140.** 367. 1870. — [5] E. Villari, Memorie dell Acc. di Bologna (3) **6.** 1. 1876. — [6] K. R. Koch, Wied. Ann. **14.** 1. 1881. — [7] K. F. Slotte, Beibl. **16.** 182. 1892. — [8] Auch A. Batschinski, Beibl. **25.** 105. 1901, findet, daß die Beobachtungen von Koch sich in erster Annäherung durch $\eta\, T =$ const darstellen lassen.

über Quecksilberreibung (dem Verfasser nicht zugänglich) zwischen 0^0 und 15^0 sollen sich sehr gut durch die Formel $\eta T =$ const darstellen lassen.[1]

36. Gelegentlich hat TH. SCHMIDT[2] die Reibung des Quecksilbers nach der Dämpfungsmethode untersucht. Weitere Messungen hat v. SCHWEIDLER[3] angestellt.

UMANI[4] füllte Hohlzylinder aus Messing mit Quecksilber und ließ sie schwingen, einmal, wenn der Hohlzylinder innen amalgamiert war, also benetzt wurde, das andere Mal, wenn er innen vernickelt war. Aus dem logarithmischen Dekrement findet er für den Reibungskoeffizienten bei 10^0

$$\eta = 0{,}01577 \left(\frac{g}{cm \cdot sec}\right)$$

und endliche äußere Reibung zwischen Nickel und Quecksilber.

§ 10. Die Reibung verflüssigter Gase. Die Reibung von Flüssigkeiten oberhalb ihrer normalen Siedetemperatur.

37. Die Reibung verflüssigter Gase wurde zum ersten Male von WARBURG und BABO untersucht, indem sie die Zähigkeit der Kohlensäure sowohl im flüssigen, wie im gasförmigen Zustand bestimmten[5], wobei sie ebenfalls die Methode der Strömung durch Kapillaren anwendeten. In bezug auf die Einzelheiten der schwierigen Versuche muß auf die Abhandlung verwiesen werden. Es ergaben sich für flüssige Kohlensäure unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes folgende Reibungskoeffizienten η, die zugleich mit der Dichtigkeit ϱ zusammengestellt sind:

t	ϱ	η	t	ϱ	η
5^0	0,922	0,000925	20^0	0,827	0,000712
10	0,895	0,000852	25	0,783	0,000625
15	0,864	0,000784	29	—	0,000539

Die flüssige Kohlensäure hat also bei weitem die geringste Zähigkeit von allen untersuchten Flüssigkeiten, bei 15^0 ist ihre Zähigkeit bloß der 14,6te Teil von der des Wassers.

38. Die nächste Untersuchung in dieser Richtung unternahm STOEL[6], welcher auch nach der Methode der Kapillarströmung bei flüssigem Chlormethyl (dessen normaler Siedepunkt bei -23^0, dessen kritische Temperatur bei $+143^0$ ist) zwischen den Temperaturen -28^0 und $+123^0$ die Reibung bestimmte. Die Beziehung zwischen der Durchströmungszeit s (in Sekunden) und der absoluten Temperatur T, war

$$T = 896 - 250 \log s \quad .$$

Zwischen s und dem Dampfdruck P bestand die angenäherte Beziehung

$$\log s + \tfrac{1}{3} \log P = \text{const} \quad .$$

Genauer hat dann mit demselben, etwas abgeänderten, Apparat DE HAAS[7] ebenfalls Chlormethyl zwischen 10^0 und 186^0 gemessen und absolute Werte für den Reibungskoeffizienten erhalten.

---

[1] K. F. SLOTTE, Beibl. **30**. 297. 1906. — [2] TH. SCHMIDT, WIED. Ann. **16**. 658. 1882. — [3] E. v. SCHWEIDLER, Wien. Ber. **104**. (IIa) 275. 1895. — [4] A. UMANI, Nuov. Cim. (4) **3**. 151. 1896. — [5] E. WARBURG u. A. v. BABO, WIED. Ann. **17**. 390. 1882. — [6] L. M. J. STOEL, Holländisch Leiden 1891; Physik. Revue **1**. 515. 1892. — [7] M. DE HAAS, Dissert. Leyden 1894; Versl. Akad. Amsterdam 1893/94. p. 123; Beibl. **18**. 987. 1894.

KAMERLINGH ONNES[1] versuchte, aus diesen Messungen an Chlormethyl und denen von WARBURG und BABO an Kohlensäure die Theorie der korrespondierenden Zustände auf den Reibungskoeffizienten anzuwenden.

39. FORSCH[2] hat die Reibungskonstante der flüssigen Luft durch den Ausfluß aus einer Kapillaren zu

$$\eta = 0{,}0033 \text{ (C.G.S.)}$$

beim Siedepunkt bestimmt.

MC INTOSH und STEELE[3] haben eine Reihe von Konstanten und darunter auch die Zähigkeit für verflüssigten Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff bestimmt. Sie maßen die spezifische Zähigkeit z (bezogen auf Wasser von 22°) beim Siedepunkt und den Temperaturkoeffizienten derselben und fanden

	Siedepunkt	Spez. Zähigkeit z	$\frac{dz}{dt}$
HCl . . .	− 82,9°	0,47	0,90
HBr . . .	− 68,7	0,83	0,58
HJ . . .	− 35,7	1,35	0,70
H_2S . . .	− 60,2	0,45	1,10

40. Die Reibung von Flüssigkeiten oberhalb ihres normalen Siedepunktes hat in einfacher Weise HEYDWEILLER[4] untersucht, allerdings nicht bis nahe an die kritische Temperatur. Sein Apparat ist in Figur 455 gezeichnet. Die Kapillare ist an weitere Gefäße unten angeschmolzen, oben eingekittet. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in den Teil cd des Apparats eingeführt und durch Quecksilber, das in dem Teile de sich befindet, abgeschlossen. Der Raum oberhalb der Flüssigkeit wird luftleer gepumpt und abgeschlossen. Durch Quecksilberdruck wird die Flüssigkeit durch die Kapillare getrieben. Mit derartigen Apparaten untersuchte er Benzol, Äther, Äthylbromid, Äthylacetat, Isobutylacetat und Toluol bis etwa 180°. Die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur ließ sich nicht genau, aber annähernd durch die STOELsche Formel



Figur 455.

$$\eta = C e^{-\gamma t}$$

darstellen.

Für Wasser fand bei Temperaturen oberhalb des normalen Siedepunkts DE HAAS[5] folgende Werte:

$t =$	124	142	153°
$\eta =$	0,00223	0,00193	0,00181

nachdem vorher SLOTTE[6] die absolute Zähigkeit des Wassers für Temperaturen bis nahe an den Siedepunkt sorgfältig bestimmt und folgende Werte erhalten hatte:

$t =$	50	60	70	80	90	97°
$\eta =$	0,00555	0,00474	0,00411	0,00363	0,00322	0,00298

[1] H. KAMERLINGH ONNES, Versl. Akad. Amsterdam 1893/94. p. 126; 1894/95. p. 62. — [2] C. FORSCH, Physik. Ztschr. **1.** 177. 1900. — [3] D. MC INTOSH u. B. D. STEELE, Phil. Trans. **205.** (A.) 99. 1905. — [4] A. HEYDWEILLER, WIED. Ann. **55.** 561. 1891; **59.** 193. 1896. — [5] M. DE HAAS, Versl. Akad. Amsterdam 1893/94. p. 123. — [6] K. F. SLOTTE, Öfvens. Finsk. Vet. Forhand. **32.** 116. 1890; Beibl. **16.** 182. 1892.

§ 11. Die Reibung von Lösungen.

41. Außerordentlich zahlreich sind die Untersuchungen, welche über die Reibung der Lösungen von Salzen und Säuren angestellt wurden. Nachdem schon POISEUILLE[1] einige stark verdünnte Salzlösungen untersucht hatte, bestimmte G. WIEDEMANN[2] die Reibung einiger Salzlösungen wegen ihrer Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit. GRAHAM[3] untersuchte Gemische von Säuren und Wasser, HÜBENER[4] einige gleich dichte Salzlösungen.

In umfangreicherer Weise nahm SPRUNG[5] die Untersuchung von Salzlösungen auf, denen sich dann weitere Arbeiten von GROTRIAN[6], WIJKANDER[7] (über Schwefelsäure, Natronlauge), SLOTTE[8], WAGNER[9], ARRHENIUS[10], REYHER[11] über eine Reihe von Lösungen, von Salzen und organischen Stoffen anschlossen. Von HANNAY[12] war zuerst die Reibung von Salzlösungen nicht in bezug auf den Prozentgehalt, sondern in bezug auf den Molekülgehalt der gelösten Moleküle verglichen worden. Von ARRHENIUS wurde zur Reduktion der Beobachtungen die Formel angegeben

$$\eta_x = C^{1-x} D^x \quad ,$$

wobei η_x die Reibung der Lösung ist, welche x Volumina gelösten Stoffes in $1 - x$ Volumina des Lösungsmittels enthält, C und D zwei Konstanten sind. Diese Formel läßt sich für Salzlösungen so umformen, daß

$$\eta_x = A^x$$

gesetzt wird, wo x der Gehalt an der Lösung von aufgelöster Substanz in Bruchteilen des Molekulargewichts ist. Für eine $1/n$ normale Lösung ist $x = 1/n$. A wird dadurch die Reibung der Normallösung. Nach dieser Formel haben zunächst REYHER und J. WAGNER[13] ihre Untersuchungen berechnet, namentlich um zu sehen, ob die Reibung eine additive Eigenschaft ist.

WAGNER untersuchte verdünnte Lösungen von $^1/_1$ bis $^1/_8$ normal von einer großen Menge von Salzen nach der Methode von ARRHENIUS. Die Formel von ARRHENIUS ergab in manchen Fällen gute, in anderen ungenügende Darstellung. Bei den Nitraten und Chloriden zeigt der Reibungskoeffizient additive Eigenschaften, in anderen Fällen nicht. Unter Umständen scheinen sich stöchiometrische Beziehungen, insbesondere Beziehungen zum periodischen System zu ergeben.

Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium und ihre Mischungen von wurden BRÜCKNER[14], ferner von MÜTZEL[15] nach der oben (Nr. 10) angegebenen Methode untersucht.

LAUENSTEIN[16] bestimmte mit dem Kapillarströmungsapparat von OSTWALD[17] die Reibung von Lösungen organischer Natronsalze bei 25°. Es wurden 88 Salze in $^1/_1$ bis $^1/_8$ Normallösung durchgemessen. Beziehungen zur Konstitution ergaben sie nicht.

MONTEMARTINI[18] hat wässerige Lösungen von Chloroplatiniten nach der Kapillarmethode untersucht.

---

[1] J. L. M. POISEUILLE, C. R. **15**. 1167. 1842. — [2] G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **99**. 221. 1856. — [3] TH. GRAHAM, Phil. Trans. **151**. 373. 1862. — [4] TH. HÜBENER, POGG. Ann. **150**. 248. 1873. — [5] A. SPRUNG, POGG. Ann. **159**. 1. 1876. — [6] O. GROTRIAN, POGG. Ann. **160**. 238. 1877; WIED. Ann. **8**. 529. 1879. — [7] A. WIJKANDER, Beibl. **3**. 8. 1879. — [8] K. F. SLOTTE, WIED. Ann. **14**. 13. 1881. — [9] J. WAGNER, WIED. Ann. **18**. 259. 1883. — [10] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chemie **1**. 285. 1887. — [11] R. REYHER, Ztschr. f. phys. Chemie **2**. 744. 1888. — [12] J. A. HANNAY, Proc. Roy. Soc. **28**. 279. 1879. — [13] J. WAGNER, Ztschr. f. phys. Chemie **5**. 31. 1891. — [14] H. BRÜCKNER, WIED. Ann. **42**. 287. 1891. — [15] K. MÜTZEL, WIED. Ann. **43**. 15. 1890. — [16] C. LAUENSTEIN, Ztschr. f. phys. Chemie **9**. 417. 1892. — [17] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chemie **1**. 285. 1887. — [18] C. MONTEMARTINI, Atti Torino **28**. 368. 378. 1892/93.

42. G. B. MOORE[1] fand bei einer Untersuchung vieler Salzlösungen, daß die ARRHENIUSsche Exponentialformel zwar für verdünnte, aber nicht für konzentrierte Lösungen die Beobachtungen darstellt.

Weiter untersuchte KANITZ[2] die Reibung von Salzlösungen und Mischungen, um additive oder (was nach der ARRHENIUSschen Formel naheliegt) logarithmisch additive Eigenschaften derselben zu finden, ebenfalls ohne durchschlagenden Erfolg.

In einer ausführlichen Arbeit sucht EULER[3], ausgehend von dem ARRHENIUSschen Konzentrationsgesetz, daß Gesetz zu bestimmen, wie sich die Reibung einer Salzlösung aus der Reibung der Ionen ergibt und die Konstanten der Ionenreibung zu bestimmen.

HOSKING[4] untersuchte eine Reihe von Lösungen von Chlornatrium und von Rohrzucker mit dem Apparat von THORPE und RODGER, FERRERO[5] Lösungen von Chromalaun.

BARNES[6] findet, aus den Beobachtungen von REYHER, WAGNER, KANITZ, daß man die Reibungskonstanten verdünnter Lösungen aus der Dissoziationstheorie vorhersagen kann.

LYLE und HOSKING[7] bestimmten die Zähigkeit von Chlornatriumlösungen und setzten sie in Beziehung zur molekularen Leitfähigkeit.

OERTEL[8] untersuchte sehr verdünnte Salzlösungen (1/250 normal), TAYLOR und ROMKEN[9] wässerige Lösungen von Chloriden, Bromiden und Jodiden.

RUDORF[10] hat eine Reihe von Lösungen organischer Stoffe durchgemessen, einige seiner Resultate hat FAWSITT[11] nicht bestätigt gefunden.

Weiter hat BLANCHARD[12] eine große Anzahl Lösungen gemessen, um Beziehung zu Konstitutionen zu finden.

43. Sehr sorgfältige Untersuchungen über die Reibung von 18 Salzlösungen in verschiedener Konzentration hat GRÜNEISEN[13] angestellt und dieselben zu physikalisch-chemischen Schlüssen benutzt. Die Größe $(\eta - 1)/m$, welche die Änderung der Reibung des Wassers durch die Auflösung darstellen, und zwar bezogen auf 1 Grammäquivalent m des aufgelösten Körpers, ist für manche Elektrolyte > 0, für andere < 0 (negative Reibung), besitzt aber immer ein Minimum, während für Nichtelektrolyte (Rohrzucker) ein solches nicht auftritt. Daraus ist zu schließen, daß die Dissoziation eines Moleküls die Reibung stets vergrößert.

WALDEN[14] findet einfache Beziehungen zwischen Reibung, Leitfähigkeit, Diffusionskonstante und Molekulargewicht bei verschiedenen Lösungen.

44. Auch Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser wurden vielfach in bezug auf ihre Reibung untersucht. D'ARCY[15] hat Lösungen von Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

SMOLUCHOWSKI[16] fand, daß die Reibung von Schwefelkohlenstoff durch Auflösen von Jod vergrößert wird, ebenso die Reibung von Alkohol durch Auflösen von Jodkalium, Chlorcalcium und salpetersaurem Ammoniak, während die Reibung des Wassers zwar durch Auflösen von $CaCl_2$ vermehrt, durch Auflösen von Jod, KJ und NH_4NO_3 vermindert wird.

---

[1] E. B. MOORE, Phys. Rev. **3.** 321. 1896. — [2] A. KANITZ, Ztschr. f. phys. Chem. **22.** 336. 1897. — [3] H. EULER, Ztschr. f. phys. Chem. **25.** 536. 1898; s. auch J. BARNES, Beibl. **24.** 750. 1900. — [4] R. HOSKING, Phil. Mag. **49.** 274. 1900. — [5] E. FERRERO, Nuov. Cim. (5) **1.** 285. 1901. — [6] J. BARNES, Chem. News **85.** 4. 30. 40. 1902. — [7] TH. R. LYLE u. R. HOSKING, Phil. Mag. **3.** 487. 1902. — [8] F. OERTEL, Diss. Breslau 1903; Beibl. **27.** 1039. 1903. — [9] W. TAYLOR u. C. ROMKEN, Edinb. Proc. **25.** 231. 1903/04; Edinb. Trans. **45.** (II) Nr. 15. 1906. — [10] G. RUDORF, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 601. 1902. — [11] E. FAWSITT, Edinb. Proc. **25.** 51. 1904. — G. RUDORF, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 473. 1904. — [12] A. BLANCHARD, Journ. Amer. chem. Soc. **26.** 315. 1904; Beibl. **29.** 373. 1905. — [13] E. GRÜNEISEN, Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4.** 239. 1905. — [14] P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **55.** 207. 1905; Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 77. 1906. — [15] R. F. D'ARCY, Phil. Mag. (5) **28.** 221. 1889. — [16] M. v. SMOLUCHOWSKI, Wien. Ber. **102.** (II) 1136. 1893.

Schall und van Rijn[1] untersuchten die Reibung von Glyzerin mit Zusätzen von anderen Substanzen, um Beziehungen zwischen Reibungserniedrigung und Gefrierpunktserniedrigung zu finden, welche die Jägersche Theorie[2] verlangt. Später hat Schall[3] statt des Glyzerins Thymol für diese Untersuchungen angewendet.

Er findet[4] die von Jäger abgeleitete Beziehung zwischen Reibungskoeffizienten und Gefrierpunktsdepression

$$\eta = f(\vartheta + \Delta)$$

(wo ϑ die Temperatur, Δ die Gefrierpunktsdepression bedeutet) am Amylpropionat gelöst in Thymol bestätigt, dagegen bei Lösung anderer Körper in Thymol nicht.

Mühlenbein[5] untersuchte Lösungen von organischen Körpern in verschiedenen Lösungsmitteln.

Haffner[6] fand bei alkoholischen Lösungen die Formel von Arrhenius ($\eta = A^x$) nicht bestätigt.

Lemke[7] untersuchte Lösungen in Wasser, Glyzerin und Mannit.

Jones und Carrol[8] finden bei einigen Lösungen von Salzen in Wasser und Methylalkohol, daß zwischen der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und der Zunahme der Reibung ein großer Parallelismus besteht. Bei Lösungen in anderen Lösungsmitteln aber ergaben sich, wie Jones in Verbindung mit Bingham und Mc. Master[9] fand, nicht so einfache Verhältnisse. Theoretische Betrachtungen über die Fluidität von Lösungen und Gemischen stellte Bingham[10] an und suchte sie durch die vorliegenden Messungen zu stützen.

Aus allen diesen Arbeiten ergibt sich, daß durchgängige klare Beziehungen noch nicht gefunden worden sind. Die Betrachtungen darüber gehören in das Gebiet der physikalischen Chemie.

§ 12. Die Reibung von Flüssigkeitsmischungen.

45. Über die Reibungen von Mischungen verschiedener Flüssigkeiten haben Poiseuille[11] und Graham[12] festgestellt, daß diejenige Mischung von Alkohol und Wasser, welche die größte Kontraktion besitzt, auch die größte Reibung besitzt. Auch andere Flüssigkeitsgemische zeigen solche Maxima, wie die Versuche von Graham, Pagliani und Battelli[13], Noack[14], Traube[15], Pagliani und Oddone[16] zeigten. Arrhenius[17] hat versucht, die Reibung gemischter Flüssigkeiten durch die Formel

$$\eta_x = B^x$$

darzustellen, in welcher B die Reibung der einen Flüssigkeit, x der Gehalt der Mischung an der anderen Flüssigkeit ist.

Thorpe und Rodger[18] haben mit ihrem (oben p. 1384 beschriebenen) Apparat die Reibung von Mischungen untersucht aus

---

[1] C. Schall u. W. van Rijn, Ztschr. f. phys. Chem. **23**. 329. 1897. — [2] G. Jäger, Beibl. **20**. 12. 1896. — [3] C. Schall, Ztschr. f. phys. Chemie **29**. 423. 1899. — [4] C. Schall, Physik. Ztschr. **3**. 62. 1902; **7**. 645. 1906. — [5] J. Mühlenbein, Dissertation Leipzig 1901; Beibl. **26**. 133. 1902. — [6] G. Haffner, Diss. Erlangen 1903; Beibl. **28**. 952. 1904; Phys. Ztschr. **2**. 739. 1902. — [7] N. Lemke, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **37**. 1134. 1905; Beibl. **30**. 606. 1901. — [8] H. C. Jones u. E. G. Carrol, Amer. chem. Journ. **32**. 522. 1904. — [9] H. C. Jones u. E. C. Bingham, Amer. chem. Journ. (4) **34**. 481. 1905. — H. C. Jones u. L. Mc. Master, ibid. **36**. 325. 1906, — H. C. Jones, E. C. Bingham u. L. Mc. Master, Ztschr. f. physik. Chemie **57**. 193. 257. 1906. — [10] E. C. Bingham, ibid. **35**. 195. 1906; s. auch H. C. Jones u. W. R. Veazey, Amer. Chem. Journ. **37**. 405. 1907. — [11] J. L. M. Poiseuille, Ann. chim. phys. (3) **21**. 1847. — [12] J. Graham, Phil. Trans. 1861. p. 373. — [13] S. Pagliani u. A. Battelli, Beibl. **10**. 81. 221. 1886. — [14] K. Noack, Wied. Ann. **27**. 289; **28**. 666. 1886. — [15] J. Traube, Chem. Ber. **19**. 871. 1886. — [16] S. Pagliani u. P. Oddone, Beibl. **11**. 415. 1887. — [17] Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. 285. 1887. — [18] T. E. Thorpe u. J. W. Rodger, Journ. chem. Soc. **71/72**. 360. 1897.

Tetrachlorkohlenstoff und Benzol,
Methyljodid und Schwefelkohlenstoff,
Äther und Chloroform.

Die Mischungsregel gilt nicht für die Zähigkeit, sondern die gemischten Flüssigkeiten haben gewöhnlich kleinere Reibung, als sich aus der Mischungsregel ergibt. Dasselbe fand LINEBARGER[1], nur die Mischungen von Benzol mit Chloroform und von Benzol mit Schwefelkohlenstoff zeigten ein einfaches Verhalten.

SCARPA[2] hat die Reibung von Mischungen aus Wasser und Phenol untersucht. Aus den auffallenden Erscheinungen schließt er auf eine molekulare Verbindung bei bestimmten Mischungsverhältnissen.

DITO[3] untersuchte Mischungen von Hydrazin und Wasser.

Für eine sehr große Anzahl von Flüssigkeitsgemischen hat DUNSTAN, zum Teil in Verbindung mit WILSON[4], sorgfältige Messungen angestellt, ebenso GETMAN[5], der Mischungen aus Methylalkohol, Wasser, Benzol, Toluol, Äther und Methylalkohol untersuchte.

LEES[6] findet, daß von den verschiedenen Formen, in denen man das Mischungsgesetz zunächst anwenden kann, keine für die Reibung von Flüssigkeiten besonders geeignet ist.

Die reziproke Mischungsformel $\frac{1}{\eta} = \frac{c_1}{\eta_1} + \frac{c_2}{\eta_2} + \frac{c_3}{\eta_3} + \ldots$

die lineare „ $\eta = c_1 \eta_1 + c_2 \eta_2 + c_3 \eta_3 + \ldots$

die logarithmische „ $\log \eta = c_1 \log \eta_1 + c_2 \log \eta_2 + c_3 \log \eta_3 + \ldots$

geben nur in manchen Fällen brauchbare Resultate, die reziproken die besten. Er wendet eine allgemeine Formel an

$$\left(\frac{1}{\eta}\right)^m = c_1 \left(\frac{1}{\eta_1}\right)^m + c_2 \left(\frac{1}{\eta_2}\right)^m + c_3 \left(\frac{1}{\eta_3}\right)^m + \ldots$$

Wenn man m passend bestimmt, reicht diese Beziehung meistens aus, doch ist das eben keine Mischungsregel im eigentlichen Sinne mehr.

§ 13. Unterkühlte Flüssigkeiten. Geschmolzene Körper. Kolloidale Lösungen.

46. Die Zähigkeit unterkühlter Flüssigkeiten hat TAMMANN[7] untersucht, zum Teil indem er die Geschwindigkeit einer fallenden Platinkugel in ihnen bestimmte. Bei teigartiger Beschaffenheit der Flüssigkeit ändert sich die Reibung außerordentlich rasch mit der Temperatur, rascher als irgend eine andere Eigenschaft der Flüssigkeiten.

HECHLER[8] bestimmte nach der Transpirationsmethode die Reibung unterkühlter Salzlösungen, um einen etwaigen Nullpunkt der Fluidität zu ermitteln.

Über Lösungen in unterkühlten Flüssigkeiten s. oben Nr. 44.

47. Die Zähigkeit geschmolzenen Schwefels haben BRUNHES und DUSSY[9] nach der Strömungsmethode bei verschiedenen Temperaturen gemessen, in jüngster Zeit auch BECK[10], der auch für einige andere geschmolzene Salze die Reibung bestimmte. LORENZ und KALMUS[11] bestimmten nach der Transpirationsmethode

[1] C. E. LINEBARGER, SILL. Journ. **2.** 331. 1896. — [2] O. SCARPA, Nuov. Cim. **5.** 277. 1903. — [3] J. W. DITO, Versl. Ak. Wet. Amsterdam **13.** 110. 1904. — [4] A. E. DUNSTAN, Phil. Trans. **85.** 817. 1904; Ztschr. f. phys. Chem. **49.** 590. 1904; **51.** 732. 1905. — A. E. DUNSTAN u. R. W. WILSON, Journ. Chem. Soc. **91.** 83. 1907. — [5] F. H. GETMAN, Journ. chim. phys. **4.** 386. 1906. — [6] CH. LEES, Phil. Mag. (6) **1.** 128. 1901. — [7] G. TAMMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **28.** 17. 1899. — [8] W. HECHLER, DRUDES Ann. **15.** 157. 1904. — [9] J. BRUNHES u. J. DUSSY, C. R. **118.** 1045. 1894; s. auch C. MALUS, C. R. **130.** 1708. 1900. — [10] K. BECK, Ztschr. f. phys. Chem. **58.** 409. 425. 1907. — [11] R. LORENZ und H. T. KALMUS, Ztschr. f. phys. Chem. **59.** 244. 1907.

die Reibung von geschmolzenem Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Kaliumbichromat, Bleichlorid, Bleibromid, bis etwa 100° über dem Schmelzpunkt. Sie erhielten z. B. für Kaliumbichromat bei 397° den Wert $\eta = 0{,}1339$, bei 507° $\eta = 0{,}0644$, für Bromblei bei 372° $\eta = 0{,}10190$, bei 492° $\eta = 0{,}04073$, für $NaNO_3$ bei 308° $\eta = 0{,}02919$, bei 418° $\eta = 0{,}01628$.

48. Die Zähigkeit kolloidaler Lösungen von Leim, Eiweiß, Kieselsäure ergibt, wie GARRETT[1] fand, nach der Methode der schwingenden Scheiben untersucht, ganz unregelmäßige Resultate, nach der Methode der Kapillarströmung bessere. Die Erklärung basiert auf der QUINCKEschen Theorie der kolloidalen Lösungen.

Dieselben Beobachtungen machte DU PRÉ DENNING[2] bei kolloidalem Eisenoxydhydrat, dessen Reibung er unter verschiedenen Umständen bestimmte.

Die Reibung von kolloidalem Eisenhydroxyd wurde auch von ROSSI und SCARPA[3] nach der Ausströmungsmethode bestimmt, so wie früher die einiger organischen Kolloide.

§ 14. Sehr zähe Flüssigkeiten.

49. Die sehr zähen Substanzen, wie Marineleim, Mischungen von Terpentinöl und Kolophonium bilden den Übergang von den Flüssigkeiten zu festen Körpern. Nach der Seite der Flüssigkeiten stehen Körper wie Rizinusöl, nach der Seite der festen Körper pechartige Substanzen. Die Methoden zur Untersuchung der Zähigkeit solcher Körper sind zum Teil notwendig andere, wie die bei Flüssigkeiten benutzten. Hier sollen nur die Beobachtungen an solchen Flüssigkeiten besprochen werden, welche man auch zum Fließen durch Kapillaren bringen kann. Für noch zähere Substanzen siehe den Abschnitt über „Reibung fester Körper" (unten Nr. 88 ff.).

50. BARUS[4] hat sehr zähen Marineleim durch ein Kapillarrohr gesaugt. Das Experiment dauerte 7 Monate und ergab für den Reibungskoeffizient

$$\eta = 2 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{g} \cdot \text{sec}} .$$

Dagegen zeigte Paraffin eine so geringe Bewegung, daß seine Zähigkeit größer als $2 \cdot 10^{11}$ ist.

RÖNTGEN[5] fand, daß Marineleim durch hohen Druck (500 Atm.) eine Erhöhung der Zähigkeit erfährt.

BARUS[6] hat dann die Zähigkeit des außerordentlich zähen Marineleimes bei Drucken bis zu 2000 Atm. gemessen. Mit wachsendem Drucke nimmt die Zähigkeit zu. Die Abnahme der Zähigkeit durch 1° Temperaturerhöhung kann (bei normalem Drucke) durch Drucksteigerung um 67 Atm. kompensiert werden, bei dem Drucke von 500 und 1000 Atm. aber erst durch 256 oder 380 Atm.

51. KAHLBAUM und RÄBER[7] haben das POISEUILLEsche Gesetz in einer 1 mm weiten und 16—32 cm langen Kapillare bei Rizinusöl bestätigt gefunden und den Reibungskoeffizienten desselben also etwa 4000 mal so groß als für Wasser bestimmt.

BRODMANN[8] hat die Beobachtungen bei der Transpirationsmethode etwas modifiziert, um sehr zähe Flüssigkeiten (η von der Ordnung 1—10) zu untersuchen (Glyzerin). Auch nach der oben Nr. 11 angegebenen, von ihm benutzten Methode ließen sich derartig zähe Flüssigkeiten untersuchen.

REIGER[9] hat die Gültigkeit des POISEUILLEschen Gesetzes bei Mischungen aus Kolophonium und Terpentinöl (η von der Ordnung 10^7—10^9) an Röhren von 14 cm Länge und 0,3—1 cm Radius geprüft, ebenso GLASER.[10]

[1] H. GARRETT, Diss. Heidelberg 1903; Beibl. **28**. 349. 1904. — [2] A. DU PRÉ DENNING, Diss. Heidelberg 1904; Beibl. **29**. 11. 1905. — [3] G. ROSSI u. O. SCARPA, Beibl. **29**. 990. 1905. — [4] C. BARUS, Phil. Mag. (5) **29**. 337. 1890. — [5] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **45**. 98. 1892. — [6] C. BARUS, SILL. Journ. (3) **45**. 87. 1893. — [7] G. W. A. KAHLBAUM und S. RÄBER, Acta Leopold **84**. 203. 1905. — [8] C. BRODMANN, WIED. **48**. 188. 1893. — [9] R. REIGER, DRUDEs Ann. **19**. 985. 1901. — [10] H. GLASER, Ann. d. Phys. (4) **22**. 694. 1907.

Auch LADENBURG[1] hat die POISEUILLEsche Methode bei solchen Gemischen von der Zähigkeit $\eta = 10^3$ benutzt.

Sogar von festem Menthol (Erstarrungspunkt 41,4°) hat HEYDWILLER[2] direkt nach der Transpirationsmethode die innere Reibung zu bestimmen versucht. Der Reibungskoeffizient ist von der Ordnung 10^{10}, ändert sich pro Grad etwa um 20%. Das Verhältnis der Reibung von erstarrtem zu flüssigem Menthol ist etwa 10^{11}.

52. Eine weitere Methode, welche man zur Untersuchung der Reibung sehr zäher Flüssigkeiten angewendet hat, besteht darin, daß man die Fallgeschwindigkeit schwerer Kugeln in ihnen bestimmt. Die Theorie der Erscheinung ist von STOKES[3] gegeben worden.

Nach STOKES erlangt eine kleine Kugel vom Radius a und der Dichte σ, wenn sie durch eine unbegrenzte Flüssigkeit von der Dichte ϱ und dem Reibungskoeffizienten η fällt, bald eine konstante Geschwindigkeit:

$$V = \frac{2}{9} g a^2 \frac{\sigma - \varrho}{\eta} .$$

JONES[4] hat diese Methode zur Untersuchung der Reibung sehr zähflüssiger Öle benutzt, indem er Quecksilberkugeln in ihnen fallen ließ. Ähnliche Versuche stellte DUFF[5] an.

TAMMANN[6] hat (oben Nr. 46) diese Methode für die Untersuchung der Reibung unterkühlter Flüssigkeiten angewendet.

ALLEN[7] untersuchte das Aufsteigen von Luftblasen in Wasser und das Fallen von Kugeln aus Paraffin und Bernstein.

TROUTON und ANDREWS[8] haben die Methode benutzt, indem sie eine Bleikugel fallen ließen und deren Geschwindigkeit durch Beobachtung ihrer Lage mit Röntgenstrahlen bestimmten (s. auch unten Nr. 54).

Eine sehr sorgfältige Untersuchung nach dieser Methode hat R. LADENBURG[9] an Mischungen aus Kolophonium und Terpentinöl angestellt, wobei er zeigte, daß die STOKESsche Formel wegen des Einflusses der Wände des Beobachtungsgefäßes eine Korrektion erhalten müsse. Die nach der STOKESschen Methode erhaltenen Zahlen stimmten dann gut mit denen nach der POISEUILLEschen Methode überein. LADENBURG zeigte auch, daß der Reibungskoeffizient dieser Substanzen mit wachsendem Drucke zunimmt, bei 100 Atm. ungefähr um 100%, während 1° Temperaturerhöhung die Reibung um etwa 25% vermindert.

53. METZ[10] hat durch das Abklingen akzidenteller Doppelbrechung die Relaxationszeit von Kopallack zu $87{,}6^{sec}$ bei 22,9° und $145{,}2^{sec}$ bei 10,75° bestimmt. Aus dem durch Kapillarströmung gemessenen Reibungskoeffizienten [4,80 g/(cm sec) bei 22,2°] berechnet er den Elastizitätsmodul (Starrheitskoeffizienten) des Kopallackes.

54. Die Reibung bei der Drillung pechartiger Substanzen (Natronglas zwischen 500° und 700°, Pech zwischen 0° und 15°) haben TROUTON und ANDREWS[11] bestimmt. TROUTON[12] bestimmte dann auch die Zähigkeit pechartiger Substanzen durch das Fließen der Substanz bei Zug oder Druck (s. „Reibung fester Körper").

---

[1] R. LADENBURG, Ann. d. Phys. (4) **22.** 287. 1907. — [2] A. HEYDWEILLER, WIED. Ann. **63.** 56. 1897. — [3] G. STOKES, Cambr. Trans. **9.** 8. 1851; Phil. Mag. (4) **1.** 337. 1851; Math. and Phys. Papers **1.** 41. Weitere Behandlungen des mathematischen Problems gaben A. OBERBECK, CRELLEs Journ. **81.** 1876. — H. BASSEL, Phil. Trans. **179.** 43. 1888; Treatise on hydrodynamics **2.** 285. 1888. — J. B. WHITEHEAD, Quart. Journ. of Math. **23.** 78. 123. 1888. — LOVE, Enzykl. d. math. Wiss. **4.** (2) 73. 1807. — G. PICCIATI, Acc. dei Linc. (5) **16.** 1. Sem. 443. 1907. — [4] O. G. JONES, Phil. Mag. (5) **37.** 451. 1894. — Frühere Versuche nach dieser Methode rühren von K. SCHÖTTNER [Wien. Ber. **79.** (2) 477. 1879] her. — [5] A. W. DUFF, Phys. Rev. **4.** 23. 1896. — [6] G. TAMMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **28.** 17. 1893. — [7] E. T. ALLEN, Phil. Mag. (5) **50.** 323. 1900. — [8] F. T. TROUTON u. E. S. ANDREWS, Proc. Phys. Soc. Lond. **19.** 47. 1904. — [9] R. LADENBURG, Ann. d. Phys. (4) **22.** 287. 1907; **23.** 447. 1907. — [10] G. DE METZ, C. R. **136.** 608. 1903. — [11] T. TROUTON und E. ANDREWS, Phil. Mag. (6) **7.** 347. 1904. — [12] F. T. TROUTON, Proc. Roy. Soc. **77.** 426. 1906.

§ 15. Oberflächenzähigkeit.

55. Daß die Oberflächenteile einer Flüssigkeit eine besondere Zähigkeit zeigen, wurde von PLATEAU[1] behauptet, von LUVINI[2] bestritten, von OBERBECK[3] dann wieder nach besonderen Versuchen behauptet, während MARANGONI[4] diese angebliche besondere Zähigkeit darauf zurückführte, daß an der Oberfläche vieler Flüssigkeiten sich eine Haut von geringerer Spannung, als sie die reine Oberfläche besitzt, bilde und daß die Entfernung dieser Haut den Eindruck der besonderen Zähigkeit mache. SCHÜTT[5] hat diese Frage durch die COULOMBsche Methode der Scheibenschwingungen zu entscheiden gesucht und findet keine besondere Oberflächenzähigkeit, wohl aber bei manchen Flüssigkeiten eine feste Haut, die Scherungsfestigkeit zeigt.

56. WATSON[6] hat die Kurven der Kapillarwellen von sehr kleiner Amplitude, die er durch periodisches Eintauchen eines Glasröhrchens erzeugt, benutzt, um aus ihnen rechnerisch und experimentell die Oberflächenspannung und den Reibungskoeffizienten zu bestimmen. Letzterer ergibt sich nach dieser Methode nur für die Oberfläche der Flüssigkeit, stimmt aber im allgemeinen, wenn die Oberfläche rein ist, mit dem sonst gewonnenen überein, so daß also auch diese Versuche keine besondere Oberflächenzähigkeit ergeben.

Vorlesungsexperimente über diese Erscheinungen hat BURBANK[7] angegeben.

57. Eine Beziehung zwischen der Viskosität einer Flüssigkeit und ihrer Oberflächenspannung scheint nicht vorhanden zu sein.[8]

Elektrisieren und Magnetisieren einer Flüssigkeit hat keinen Einfluß auf ihre innere Reibung.[9]

§ 16. Reibung an der Grenzfläche von Flüssigkeiten und Gasen und zweier Flüssigkeiten.

58. Zwischen einem bewegten Wasserstrahle und der Luft findet starke Reibung statt, welche die Luft in Bewegung setzt. Einen Apparat zur Messung des durch einen Wasserstrahl von gemessener Geschwindigkeit mitbewegten Luftvolumens hat V. v. LANG[10] angegeben und zu Messungen benutzt.

MARKOWITZ[11] hat mit dem Apparat von LANG Versuche über die Reibung an der Grenzfläche von Öl (filtriertes Brennöl) und Luft gemacht und findet, daß an dieser Grenzfläche eine Reibung von derselben Größe stattfindet, wie zwischen Wasser und Luft, so daß die Erklärung für die beruhigende Wirkung des Öles auf Wasserwellen nicht darauf beruhen kann, daß bewegte Luft das Öl weniger mitnimmt als das Wasser.

59. O. E. MEYER[12] hat bei seiner Dämpfungsmethode die Scheiben an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser schwingen lassen, um die Reibung der Flüssigkeiten gegeneinander zu erhalten.

§ 17. Tabellen.

60. Eine ziemlich vollständige Zusammenstellung aller Beobachtungen über die innere Reibung von Flüssigkeiten und Gasen ist in LANDOLT und BÖRNSTEINS Tabellen, 3. Aufl. 1905, enthalten (Bearbeiter K. STÖCKL). Im folgenden sind einige Tabellen, hauptsächlich nach den Beobachtungen und Interpolationen von THORPE und RODGER gegeben.

---

[1] J. PLATEAU, POGG. Ann. **141.** 44. 1870. — [2] G. LUVINI, Phil. Mag. (4) **40.** 190. 1870. — [3] A. OBERBECK, WIED. Ann. **11.** 634. 1888. — [4] C. MARANGONI, Nuov. Cim. (2) **5/6.** 239. 1872; (3) **3.** 50. 97. 192. 1879. — [5] K. SCHÜTT, DRUDES Ann. **13.** 712. 1904. — [6] F. R. WATSON, Phys. Rev. **15.** 20. 1902. — [7] J. BURBANK, SILL. Journ. (4) **15.** 140. 1903. — [8] L. GRUNMACH, BOLTZMANN-Festschrift 1904. p. 460. — [9] W. KÖNIG, WIED. Ann. **25.** 622. 1885. — [10] V. v. LANG, WIED. Ann. **3.** 219. 1877. — [11] ST. MARKOVITS, Wien. Ber. **100.** (IIa) 785. 1891. — [12] O. E. MEYER, POGG. Ann. **113.** 85. 1861.

A. Wasser.

Temperatur	$\eta \cdot 10^5$				
	POISEUILLE (1846)	SPRUNG (1876)	SLOTTE (1883)	THORPE u. RODGER (1897)	DE HAAS
0°	1716	1778	1808	1778	—
10	1309	1301	1314	1303	—
20	1008	1003	1008	1002	—
30	803	802	803	798	—
40	653	657	657	654	—
50	—	—	553	548	—
60	—	—	472	468	—
70	—	—	408	406	—
80	—	—	358	356	—
90	—	—	318	316	—
100	—	—	285	283	—
124	—	—	—	—	223
142	—	—	—	—	193
153	—	—	—	—	181

B. Quecksilber.

Temperatur	$\eta \cdot 10^5$		
	KOCH	WARBURG	V. SCHWEIDLER
− 21,4°	1868	—	—
− 18,1	1836	—	—
0	1688	—	1684
16,7	1575	—	—
17,2	—	1642	—
20,0	—	—	1589
40	—	—	1483
99	1227	—	—
196	1018	—	—
282	950	—	—
340,1	897,5	—	—

C. Fettsäuren.

Name	Formel	$\eta_0 \cdot 10^5$	$\eta_{20} \cdot 10^5$	$\eta_{50} \cdot 10^5$	$\eta_{100} \cdot 10^5$
Ameisensäure	CH_2O_2	—	1782	1031,5	542
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	—	1219	791	457,5
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	1519	1099	747	452
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	2284	1538	971,5	545
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	1885	1315	858	495

D. Alkohole.

Name	Formel	$\eta_0 \cdot 10^5$	$\eta_{20} \cdot 10^5$	$\eta_{50} \cdot 10^5$	$\eta_{100} \cdot 10^5$
Methylalkohol . . .	CH_4O	813	591	396	—
Äthylalkohol	C_2H_6O	1770	1192	697,5	—
Normalpropylalkohol .	C_3H_8O	3882	2255	1128	—
Isopropylalkohol . . .	C_3H_8O	4564	2369	1026	—
Normalbutylalkohol . .	$C_4H_{10}O$	5185	2947	1409	534,5
Isobutylalkohol . . .	$C_4H_{10}O$	8038	3906	1609	521
Amylalkohol, inaktiv .	$C_5H_{12}O$	8532	4341	1849	627,5
„ aktiv .	„	11129	5091	1935,5	605
Allylalkohol	C_3H_6O	2144	1361	759,5	—

E. Äther.

Name	Formel	$\eta_0 \cdot 10^5$	$\eta_{20} \cdot 10^5$	$\eta_{50} \cdot 10^5$
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	286	234,5	—
Methylpropyläther . .	$C_4H_{10}O$	307	251,5	—
Äthylpropyläther . .	$C_5H_{12}O$	396,5	317,5	237
Dipropyläther . . .	$C_6H_{14}O$	540	420	304,5
Methylisobutyläther .	$C_5H_{12}O$	381	306,5	230
Äthylisopropyläther .	$C_6H_{14}O$	482	378,5	276,5

F. Fettsäureester.

Name	Formel	$\eta_0 \cdot 10^5$	$\eta_{20} \cdot 10^5$	$\eta_{50} \cdot 10^5$	$\eta_{100} \cdot 10^5$
Methylformiat. . . .	$C_2H_4O_2$	429	347	—	—
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	478	381	284	—
Methylpropionat . . .	$C_4H_8O_2$	582	454	334	—
Methylnormalbutyrat .	$C_5H_{10}O_2$	759	575	407	256
Methylisobutyrat . . .	$C_5H_{10}O_2$	672,5	518	372	—
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	505	402	299,5	—
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	578	449	326	—
Äthylpropionat . . .	$C_5H_{10}O_2$	693	532	380,5	—
Normalpropylformiat .	$C_4H_8O_2$	668	516	371	—
Normalpropylacetat . .	$C_5H_{10}O_2$	770	581	408	250

G. Halogenverbindung der Fettgruppe.

Name	Formel	$\eta_0 \cdot 10^5$	$\eta_{20} \cdot 10^5$	$\eta_{00} \cdot 10^5$	$\eta_{100} \cdot 10^5$
Äthylenchlorid . . .	$C_2H_4Cl_2$	1128	833	576,5	—
Äthylidenchlorid . . .	$C_2H_4Cl_2$	621,5	490	362,5	—
Methylendichlorid . .	CH_2Cl_2	536	435,5	—	—
Äthylenbromid . . .	$C_2H_4Br_2$	2435	1716	1124	668
Propylenbromid . . .	$C_3H_6Br_2$	2299,5	1619	1073	635
Isobutylenbromid . .	$C_4H_8Br_2$	3316	2169	1331	731,5
Jodmethyl	CH_3J	594,5	487	—	—
Bromäthyl	C_2H_5Br	478	392	—	—
Jodäthyl	C_2H_5J	719	583	444	—
Chlorpropyl	C_3H_7Cl	436	352	—	—
Brompropyl	C_3H_7Br	645	517	387,5	—
Jodpropyl	C_3H_7J	938	737	543,5	359
Chlorisopropyl . . .	C_3H_7Cl	402	322	—	—
Bromisopropyl . . .	C_3H_7Br	604,5	482	358,5	—
Jodisopropyl	C_3H_7J	878,5	690	507	—
Isobutylchlorid . . .	C_4H_9Cl	583,5	465,5	332	—
Isobutylbromid . . .	C_4H_9Br	823,5	638	462,5	—
Isobutyljodid	C_4H_9J	1162,5	870	622	396
Chloroform	$CHCl_3$	700	564	426	—
Tetrachlorkohlenstoff .	CCl_4	1346,5	969	653,5	—
Perchloräthylen . . .	C_2Cl_4	1139	892,5	661	441
Allylchlorid	C_3H_5Cl	406	329,5	—	—
Allylbromid	C_3H_5Br	619	495,5	374	—
Allyljodid	C_3H_5J	930	726,5	534,5	352
Acetylenbromid . . .	C_2Br_2	1230	959,5	707,5	473,5

H. Aldehyde und Ketone.

Name	Formel	$\eta_0 \cdot 10^5$	$\eta_{20} \cdot 10^5$	$\eta_{50} \cdot 10^5$	$\eta_{100} \cdot 10^5$
Aldehyd	C_2H_4O	267	221,5	—	—
Dimethylketon . . .	C_3H_6O	394	322,5	245,5	—
Methyläthylketon . . .	C_4H_8O	538,5	423	311	—
Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	595	465,5	344,5	226
Methylpropylketon . .	$C_5H_{10}O$	644	501	366	238

I. Paraffine und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Name	Formel	$\eta_0 \cdot 10^5$	$\eta_{20} \cdot 10^5$	$\eta_{50} \cdot 10^5$	$\eta_{100} \cdot 10^5$
Pentan	C_5H_{12}	283	232	—	—
Hexan	C_6H_{14}	396,5	320	241	—
Heptan	C_7H_{16}	519	410,5	303	—
Oktan	C_8H_{18}	703	538	385,5	207,5
Isopentan	C_5H_{12}	273	223	—	—
Isohexan	C_6H_{14}	371	300	225,5	—
Isoheptan	C_7H_{18}	477	379	281,5	—
Isopren	C_5H_8	260	215,5	—	—
Diallyl	C_6H_{10}	339	274	—	—
β-Isoamylen	C_5H_{10}	254	211,5	—	—

K. Schwefelverbindungen.

Name	Formel	$\eta_0 \cdot 10^5$	$\eta_{20} \cdot 10^5$	$\eta_{50} \cdot 10^5$
Methylsulfid	$(CH_3)_2S$	354	293	—
Äthylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	559	444,5	331
Thiophen	C_4H_4S	871	659	468
Schwefelkohlenstoff	CS_2	429,5	367	—

L. Aromatische Stoffe.

Name	Formel	$\eta_0 \cdot 10^5$	$\eta_{20} \cdot 10^5$	$\eta_{50} \cdot 10^5$	$\eta_{100} \cdot 10^5$
Benzol	C_6H_6	902,5	649	437	—
Toluol	$C_6H_5CH_3$	768,5	586	419,5	269,5
Orthoxylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	1102,5	807	555,5	345,5
Metaxylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	802	615	444,5	289
Paraxylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	—	643,5	457,5	292
Äthylbenzol	$(C_6H_5)C_2H_5$	874	666,5	477	304,5

III. Die Reibung der Gase.

§ 18. Die Gastheorie und die Gesetze der Gasreibung.

61. Auch Gase und Dämpfe zeigen innere Reibung und diese Eigenschaft ergibt sich sogar mit Notwendigkeit aus den Vorstellungen über die Natur der Gase, welche die kinetische Gastheorie gibt. Nach dieser Theorie besteht die Reibung bei Gasen nicht in einer Wirkung von Molekularkräften, sondern vielmehr darin, daß von zwei ungleich rasch bewegten Schichten eines Gases aus der Schicht mit größerer Geschwindigkeit durch die Stöße, welche die nach allen Seiten fliegenden Moleküle ausüben, ein gewisses positives Bewegungsmoment auf die langsamere Schicht übertragen wird. Die auf die Einheit der Geschwindigkeitsdifferenz und Fläche bezogene Größe dieses übertragenen Moments ist gleich dem Reibungskoeffizienten (s. „kinetische Gastheorie").

Aus dieser Auffassung hat zuerst Maxwell entwickelt, daß der Reibungskoeffizient eines Gases vom Drucke unabhängig sein muß, und diese Forderung wurde durch Versuche von O. E. Meyer, Maxwell u. a. bestätigt. Diese Unabhängigkeit der Reibung vom Drucke (das Maxwellsche Gesetz) gilt aber nur bis zu einer gewissen, sehr niedrigen unteren Grenze, bis zu welcher die allgemeinen Voraussetzungen der Gastheorie gültig sind. Unterhalb dieser Grenze, wenn die Weglänge des Moleküls groß geworden ist, muß der Reibungskoeffizient abnehmen, wie es auch Kundt und Warburg experimentell gezeigt

haben. Ebenso gilt dasselbe nicht mehr bei sehr hohen Drucken, wie WARBURG und BABO bewiesen haben.

Im Bereich einer Atmosphäre ist die Unabhängigkeit der Reibung vom Drucke des Gases z. B. durch folgende Zahlen von KUNDT und WARBURG bewiesen, welche das logarithmische Dekrement der Schwingungen einer Scheibe maßen, die sich in dem betreffenden Gase befand. Es ergaben sich für dieses logarithmische Dekrement ε, aus welchem die Reibung bestimmt wird, bei der Temperatur 15° unter den Drucken p folgende Zahlen für

Luft.

p	ε
750 mm	0,0580
2,4 „	0,0567

Wasserstoff.

p	ε
750 mm	0,0283
20 „	0,0281

Kohlensäure.

p	ε
750 mm	0,0468
2,4 „	0,0461

62. Die kinetische Gastheorie in der Entwicklung von CLAUSIUS verlangt ferner, daß der Reibungskoeffizient der Gase mit wachsender Temperatur zunehmen (nicht wie bei Flüssigkeiten abnehmen) muß und daß er der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional, also $\eta = \eta_0 (1 + \alpha t)^{1/2}$ sein soll. Die Forderung, daß η mit der Temperatur wachsen soll, hat sich bei allen Gasen erfüllt gezeigt, aber nicht das Gesetz des Wachstums, vielmehr wurde allgemein ein stärkeres Wachsen von η mit der Temperatur konstatiert.

Um die experimentell erhaltenen Resultate durch eine Formel darzustellen, die die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur ausdrückt, hat man zunächst den Ansatz gemacht

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha t)^x \quad ,$$

worin x der aus den Beobachtungen zu entnehmende Temperaturexponent ist. Der Exponent x ergab sich für Wasserstoff zu etwa 0,68, für Luft, Stickstoff zu etwa 0,75, für die Dämpfe von Flüssigkeiten größer als 0,9, für Quecksilberdampf sogar zu 1,6. Was aber schlimmer war als diese ganz unverständliche Größe von x, war das, daß bei genaueren Untersuchungen oder bei Versuchen in ausgedehnterem Temperaturintervall sich der Exponent x nicht konstant ergab, wie HOLMAN[1] und E. WIEDEMANN[2] gezeigt haben.

Eine andere Darstellung der Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur hat SCHUMANN[3] vorgeschlagen, nämlich durch

$$\eta = \eta_0 \sqrt{1 + \alpha t}(1 + \gamma t)^2 \quad ,$$

worin α der Ausdehnungskoeffizient des Gases, also für Luft = 0,003665 und γ der zu bestimmende Temperaturkoeffizient ist.

Indes auch diese Darstellung ist nur eine rein empirische und ob der Koeffizient γ sich in größeren Temperaturintervallen als konstant erweist, ist fraglich oder sogar nach den HOLMANschen Untersuchungen unwahrscheinlich.

63. Die große Abweichung des tatsächlichen Temperaturkoeffizienten von dem theoretischen habe ich schon in der ersten Auflage dieses Bandes auf die Mitwirkung von Molekularkräften zurückgeführt. Ich schrieb damals (p. 598): Es gibt keine genügende Erklärung für dieses Verhalten aus der Gastheorie allein. Es scheint, daß diese erheblichen Abweichungen darauf zurückzuführen sind, daß eben doch, was die Gastheorie außer acht läßt, die Gasmoleküle mit Kräften aufeinander wirken, und daß bei dem Vorgang der Reibung diese Kräfte ganz wesentlich ins Spiel kommen.[4]

[1] W. S. HOLMAN, Phil. Mag. (5) **21**. 199. 1886. — [2] E. WIEDEMANN, Arch. sc. phys. nat. **56**. 273. 1876. — [3] O. SCHUMANN, WIED. Ann. **23**. 353. 1884. — [4] L. GRAETZ, WIED. Ann. **7**. 497. 1879.

SUTHERLAND[1] hat gezeigt, daß in der Tat durch die Annahme der Molekurlarkräfte sich diese Abweichung erklären läßt. Er zeigte nämlich, daß die Zahl der Zusammenstöße der Moleküle bei Wirkung von Kräften sich im Verhältnis $1 + C/T : 1$ vermehre, wo C eine Konstante für jedes Gas ist, und daß daher der Reibungskoeffizient sich in seiner Abhängigkeit von der Temperatur durch die Formel

$$\eta = A \frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{C}{T}}$$

darsellen lassen müsse. Dieses Gesetz bestätigt er an den Untersuchungen von O. E. MEYER, PULUJ, OBERMAYER, E. WIEDEMANN, BARUS und HOLMAN.[2] Alle folgenden Untersuchungen haben diese Darstellung bestätigt, so daß die alten Darstellungen mit einem Exponenten x nun aufzugeben sind. Allerdings ist die Genauigkeit, mit der sich C berechnet, eine ziemlich geringe.

SUTHERLAND hat seine Formel nur für den Fall abgeleitet, daß das Gas oberhalb seiner kritischen Temperatur sich befindet. Doch hat BESTELMEYER[3] gezeigt, daß sich die Formel für Stickstoff noch bis zur Temperatur der flüssigen Luft bewährt, mit höchstens 2% Fehler (s. unter Nr. 82 f.).

§ 19. Die Dämpfungsmethode zur Bestimmung der Gasreibung.

64. Die Reibung bewirkt die Dämpfung aller schwingenden Bewegungen, es läßt sich also aus Dämpfungsbeobachtungen die Reibungskonstante berechnen.

Der Reibungskoeffizient der Luft ließ sich schon angenähert ermitteln aus den Versuchen von BESSEL über die Pendelbewegung, indem sowohl die Veränderung der Schwingungsdauer eines Pendels als namentlich die Abnahme der Amplitude desselben von der Reibung der Luft abhängen. O. E. MEYER[4] berechnete aus BESSELs Beobachtungen den Wert $\eta = 0{,}00275$, gültig für etwa 12°. Ebenso berechnete er aus GIRAULTs Pendelmessungen[5] den Wert $\eta = 0{,}0003842$ und stellte dann selbst[6] Pendelbeobachtungen zu diesem Zwecke mit drei Pendeln von 14,5, 9,5, 4,5 m Länge an, aus denen sich für 18° C ergab:

$$\eta = 0{,}00216 \left(\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}}\right) .$$

65. Die Methode der *schwingenden Scheiben* wurde zuerst von O. E. MEYER bei Gasen angewendet.[7] Der Apparat wurde so gegenüber dem bei Flüssigkeiten benutzten verändert, das an einer bifilar aufgehängten Achse drei Scheiben parallel befestigt waren, die nach Bedarf zu einer einzigen zusammengeschoben werden konnten. Die horizontalen Schwingungen des Apparats wurden durch Spiegel und Skala beobachtet. Durch diese Versuche konnte MEYER zuerst die Unabhängigkeit der Reibung vom Drucke nachweisen und die ersten sicheren Werte für η ermitteln.

Dieselbe Methode wurde von MAXWELL[8] 1866 angewendet, aber insofern wesentlich verbessert, als er zwischen die drei beweglichen Scheiben und auch über und unter dieselben noch vier feste Scheiben in überall gleichem, sehr geringem Abstand von ihnen anbrachte. Dadurch wird erstens die Reibungswirkung der Luft auf den Apparat vergrößert, die Beobachtung also genauer, zweitens aber läßt sich die Theorie strenger entwickeln. O. E. MEYER[9] akzeptierte dann

[1] W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **36.** 507. 1893. — [2] Siehe O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase. 2. Aufl. p. 79. — [3] A. BESTELMEYER, DRUDEs Ann. **13.** 944. 1904. — [4] O. E. MEYER, POGG. Ann. **125.** 177. 1863. — [5] C. GIRAULT, Mém. de l'Acad. de Caen. 1860. — [6] O. E. MEYER, POGG. Ann. **142.** 513. 1871. — [7] O. E. MEYER, POGG. Ann. **125.** 177. 1863; **127.** 253. 353. 1868. — [8] J. C. MAXWELL, Phil. Trans. **156.** 249. 1866. — [9] O. E. MEYER, POGG. Ann. **143.** 14. 1871.

diese Versuchsabänderung von MAXWELL. MAXWELL fand für trockene Luft bei 0° $\eta = 0{,}0001878$, MEYER mit derselben Anordnung $\eta = 0{,}000200$ für 18° bezw.[1] $\eta = 0{,}000196$ für 19°.

Eine sehr eingehende Untersuchung haben KUNDT und WARBURG[2] über die Reibung der Gase ausgeführt, indem sie die MAXWELLsche Anordnung so umformten, daß sie nur eine sich drehende Scheibe zwischen zwei in genau ermitteltem Abstand stehenden festen Scheiben anwendeten.[3] Sie bestätigten ebenfalls innerhalb weiter Grenzen die Unabhängigkeit der Reibung vom Drucke, erhielten aber bei sehr geringen Drucken eine nicht geahnte Erscheinung, daß nämlich dann die Gase an den festen Wänden Gleitung zeigten. Diese letztere Eigenschaft wird weiter unten behandelt werden. Als Resultat ihrer Versuche über den Reibungskoeffizienten ergab sich für:

Luft	$\eta = 0{,}000179$	bei	15°	
Wasserstoff	$\eta = 0{,}0000928$	„	15	$\left(\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm \cdot sec}}\right)$.
Kohlensäure . . .	$\eta = 0{,}000152$	„	15	
Wasserdampf . : .	$\eta = 0{,}0000975$	„	ca. 20	

Den Apparat von KUNDT und WARBURG benutzte PULUJ[4], um die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur genauer festzustellen, als es bisher durch MAXWELL und O. E. MEYER geschah. Er experimentierte zwischen 3° und 30°.

Endlich hat SCHUMANN[5] die MEYER-MAXWELLsche Methode in der Anordnung von KUNDT und WARBURG benutzt, und gezeigt, daß die Versuche bei verschiedener Anordnung des Apparats einigermaßen verschiedene Werte für η geben, die er durch eine Korrektionsformel eliminierte. Er fand für

$$\text{Luft } \eta_0 = 0{,}0001679 \text{ bei } 0^0$$

$$\text{Kohlensäure } \eta_{12,8} = 0{,}0001422 \qquad \eta_{100} = 0{,}0001972 \quad .$$

SCHUMANN hat weiter, wie vorher PULUJ[6] mittels der Schwingungsmethode einige Dämpfe untersucht.

Als Resultat seiner Untersuchungen mit Estern stellt SCHUMANN hin, daß die Abhängigkeit der Reibung mit der Temperatur für alle dieselben zu sein scheint, nämlich

$$\eta = \eta_0 \sqrt{1 + 0{,}004\,t}\,(1 + 0{,}00164\,t)^2 \quad .$$

66. Statt der Methode der schwingenden Scheiben benutzte ZEMPLEN die einer schwingenden Kugelschale, die mit einer konzentrischen festen Hohlkugel umgeben war. Kugelschale und Zwischenraum zwischen den Kugeln waren mit Luft erfüllt. Bei dieser Methode läßt sich die Rechnung mit großer Strenge durchführen.[7] Er erhielt für kohlensäurefreie Luft den Wert 0,0001794 bei 28,4°.

Auch REYNOLDS[8] hat die Dämpfung schwingender Hohlkugeln und auch schwingender Hohlzylinder gemessen. Er findet aus beiden den Wert von η zu 0,00018697 und 0,00018711 bei ca. 21°. Nebenbei untersuchte er den Einfluß der Röntgenstrahlen und zeigte, daß sie eine außerordentlich kleine Wirkung haben, indem die Periode etwas vergrößert, das Dekrement etwas verkleinert wird.

[1] O. E. MEYER, POGG. Ann. **148**. 222. 1873. — [2] A. KUNDT u. E. WARBURG, POGG. Ann. **155**. 337. 1875. — [3] Eine spezielle Anordnung, bei der nur zwei Scheiben benutzt wurden, haben CH. FABRY u. A. PEROT (C. R. **124**. 281. 1897) gelegentlich angegeben und zu Messungen benutzt. — [4] J. PULUJ, Wien. Ber. **73**. (2) 589. 1876. — [5] O. SCHUMANN, WIED. Ann. **23**. 353. 1884. — Siehe O. E. MEYER, Münch. Ber. **17**. 343. 1887. — [6] J. PULUJ, Wien. Ber. **78**. 1878. — [7] G. ZEMPLEN, DRUDES Ann. **19**. 783. 1906. — [8] F. G. REYNOLDS, Phys. Rev. **18**. 419; **19**. 37. 1904.

Ebenso ließ HOGG[1] eine Glaskugel in einem kugelförmigen Glasgefäß schwingen und findet für die Reibung der Luft bei 0^0 $\eta = 0{,}0001718$.

CHELLA[2] schlägt vor, statt der Scheiben vielmehr Glocken schwingen zu lassen, bei denen man den Einfluß des Randes durch Parallelbeobachtungen eliminieren könne, er hat aber nachher selbst[3] die Reibung der Luft bei tiefen Temperaturen (bis -145^0) durch Beobachtung des Dekrements schwingender Zylinder innerhalb fester Zylinder bestimmt.

§ 20. Die Transpirationsmethode zur Bestimmung der Reibung.

67. Eine zweite Methode zur Bestimmung der Reibungskoeffizienten der Gase ist, wie bei Flüssigkeiten, die Methode der Transpiration, d. i. des Durchströmens der Gase durch enge Röhren.

Schon GRAHAM[4] hatte in den Jahren 1846 und 1849 eine Reihe von sorgfältigen Versuchen über das Durchströmen von Gasen durch Röhren von verschiedener Länge und verschiedenem Durchmesser angestellt und gefunden, daß das Verhältnis der Durchflußzeiten unter gleichen Umständen für zwei Gase dasselbe ist bei jeder Art der Röhre. Er hatte daraus für jedes Gas einen Transpirationskoeffizienten ermittelt, bezogen auf Sauerstoff als Einheit Diese Koeffizienten sind den Reibungskoeffizienten proportional.

Die Zahlen von GRAHAM gehören auch heute noch zu den genauesten,

68. O. E. MEYER[5] hat dann gezeigt, daß unter der Annahme des MAXWELLschen Gesetzes von der Unabhängigkeit der Reibung vom Drucke sich für den Durchfluß der Gase durch kapillare Röhren ebenfalls das POISEUILLEsche Gesetz ergibt. Ist p_1 der Druck am Anfang, p_2 der Druck am Ende des Kapillarrohres und mißt man das durchströmte Gasvolumen unter dem Drucke $p_1 + p_2/2$, so ist, wenn V_0 dieses Volumen bedeutet

$$V_0 = \frac{\pi}{8\eta}(p_1 - p_2)\frac{R^4}{L}t \quad .$$

Zur Ausführung dieser Versuche bediente sich O. E. MEYER zweier kupferner Ballons, die durch die Kapillare miteinander verbunden waren. Der Druck in beiden Ballons konnte durch Verbindung derselben mit je einer Luftpumpe verändert und an je einem Manometer abgelesen werden.

Zugleich berechnete O. E. MEYER[6] aus den Transpirationskoeffizienten von GRAHAM die Reibungskoeffizienten (Temperatur 15^0—20^0) für die von GRAHAM untersuchten Gase.

69. Weitere Untersuchungen nach dieser Methode mit kleinen Abänderungen führten dann MEYER und SPRINGMÜHL[7], v. OBERMAYER[8], V. v. LANG[9] und PULUJ[10] aus, wobei sie eine große Anzahl verschiedener Gase und Dämpfe und diese bei verschiedenen Temperaturen der Untersuchung unterwarfen.

70. Nach der Transpirationsmethode hat weiter S. KOCH[11] den Reibungskoeffizienten des Quecksilberdampfes bestimmt, insbesondere, um zu untersuchen, ob bei diesem einatomigen Molekül die Forderung der kinetischen Gastheorie erfüllt ist, daß die Reibung wie die Wurzel aus der absoluten Temperatur variiert.

---

[1] J. L. HOGG, Contrib. of JEFFERSON, Phys. Lab. **2.** 611. 1904; Beibl. **30.** 142. 1906. — [2] S. CHELLA, Rend. Acc. dei Linc. (5) **14.** 23. 1905. — [3] S. CHELLA, Phys. Ztschr. **7.** 546. 1906. — [4] W. P. GRAHAM, Phil. Trans. 1846. p. 573; 1849. p. 349; LIEB. Ann. **76.** 138. 1850. — [5] O. E. MEYER, POGG. Ann. **127.** 253. 1866; **148.** 1. 203. 1873. — [6] O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase. 1. Aufl. p. 142. — [7] O. E. MEYER u. F. SPRINGMÜHL, POGG. Ann. **148.** 526. 1873. — [8] A. v. OBERMAYER, Wien. Ber. **71.** (IIa) 281. 1875; **73.** (IIa) 433. 1876; **75.** (IIa) 665. 1877. — [9] V. VON LANG, Wien. Ber. **66.** (II) 604. 1871. — [10] J. PULUJ, Wien. Ber. **69.** (II) 287. 1874; **70.** (II) 243. 1875; **73.** (II) 589. 1876. — [11] S. KOCH, WIED. Ann. **19.** 587. 1883.

Aber auch hier zeigt sich dieses Gesetz durchaus nicht erfüllt, vielmehr ergab sich die Temperaturabhängigkeit des Hg-Dampfes sogar außerordentlich viel stärker, als für die anderen Gase.

Bei den Versuchen von KOCH bestand die größte Schwierigkeit darin, die hohen Temperaturen konstant zu erhalten, bei denen η gemessen wurde. Die Einrichtungen seiner Apparate sind im Original nachzulesen.[1] Es wurde mit zwei Kapillaren η zwischen den Temperaturen 272^0 und 380^0 gemessen und es ergab sich bei 300^0 und 380^0

$$\begin{aligned} \eta_{300} &= 0{,}000532 \\ \eta_{380} &= 0{,}000656 \end{aligned} \quad \left(\frac{g}{cm \cdot sec}\right) \quad .$$

Unter der Annahme, daß noch bei 0^0 das MAXWELLsche Gesetz bei Hg-Dampf erfüllt ist, berechnet sich aus obiger Formel

$$\eta_0 = 0{,}000162 \quad .$$

71. Eine Reihe sehr ausführlicher Untersuchungen sind von LOTHAR MEYER[2] teils allein, teils in Verbindung mit SCHUMANN[3] und STEUDEL[4] angestellt worden über Transpiration von Dämpfen. Der Apparat, dessen sie sich bei diesen Untersuchungen bedienten, bestand in der Hauptsache aus einer spiralförmig gewundenen Glaskapillare, welche sich in einem weiten Glasrohr befand, das nach unten in das Siedegefäß auslief. Die Flüssigkeiten wurden zum Sieden gebracht, umhüllten mit ihren Dämpfen die Kapillare, welche dabei also stets die Siedetemperatur hatte, und strömten durch die Kapillare von oben nach unten in ein gekühltes Meßrohr. Die überschüssigen Dämpfe wurden durch einen Rückflußkühler verdichtet und in das Siedegefäß zurückgeleitet.

Die Versuche von MEYER und SCHUMANN erstreckten sich auf Fettsäuren und ihre Ester und ergaben, daß alle Ester bei ihrem Siedepunkt nur äußerst wenig verschiedene Reibungskoeffizienten besitzen.

STEUDEL untersuchte Alkohole und die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Fettreihe auf ihre Reibung.

Es zeigt sich durch diese Untersuchungen, daß homologe Verbindungen auch bei sehr verschiedenem Molekulargewicht meist nahezu die gleiche Reibungskonstante haben. Als ungefähre Mittelwerte ergeben sich — je für die Siedepunkte genommen — für die

Alkohole, $C_nH_{2n+2}O$	$\eta = 0{,}000142$
Chloride, $C_nH_{2n+1}Cl$	$\eta = 0{,}000150$
Ester, $C_nH_{2n}O_2$	$\eta = 0{,}000155$
Bromide, $C_nH_{2n+1}Br$	$\eta = 0{,}000182$
Jodide, $C_nH_{2n+1}J$	$\eta = 0{,}000210$

Abweichungen zeigen dagegen diejenigen Verbindungen, welche nur 1 Kohlenstoffatom enthalten. Indes sind von SCHUMANN[5] auf Grund seiner Schwingungsbeobachtungen wesentliche Einwände gegen die Methode der Transpiration überhaupt gemacht worden, so daß diese Zahlen nur als ungefähr gelten können. In der Tat gibt die oben Nr. 65 besprochene Untersuchung von SCHUMANN viel kleinere Werte, die zum Teil über 50 % Abweichungen gegen die hier angeführten zeigen.

72. Sehr sorgfältige Untersuchungen hauptsächlich über die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur sind von HOLMAN[6] angestellt worden. Er

[1] A. A. NOYES u. H. M. GOODWIN haben ebenfalls die Reibung des Quecksilberdampfes untersucht (Phys. Review **4.** 207. 1896). — [2] L. MEYER, WIED. Ann. **25.** 340. 1885. — [3] L. MEYER u. O. SCHUMANN, WIED. Ann. **13.** 1. 1881. — [4] V. STEUDEL, WIED. Ann. **16.** 369. 1882. — L. MEYER, WIED. Ann. **16.** 394. 1882. — [5] O. SCHUMANN, WIED. Ann. **25.** 353. 1884. — [6] S. W. HOLMAN, Phil. Mag. (5) **21.** 199. 1886 s. auch ibid. (5) **3.** 81. 1877.

untersuchte die Reibung der Luft zwischen 0° und 124° und die der Kohlensäure zwischen 0° und 225° und zwar ließ er dieselbe Gasmenge durch zwei Kapillaren hintereinander gehen, die auf verschiedener Temperatur gehalten wurden. Indem er den Druck jedesmal vor und hinter der Kapillare maß, konnte er die Abhängigkeit von der Temperatur sehr genau bestimmen. Er fand, daß in der Formel $\eta = \eta_0 (1 + \alpha t)^x$, der Exponent x nicht konstant blieb.

73. BARUS[1] untersuchte die Reibung der Luft und des Wasserstoffs bis zu sehr hohen Temperaturen (Weißglühhitze), indem er sie durch kapillare Platinspiralen hindurchströmen ließ. Die Versuche bei diesen hohen Temperaturen waren naturgemäß außerordentlich schwierig, gaben aber trotzdem verhältnismäßig übereinstimmende und brauchbare Werte, die BARUS durch die Forme

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha t)^{2/3}$$

darstellen konnte. Je höher die Temperatur war, um so genauer ergab sich der Exponent zu $^2/_3$. Er schlug infolgedessen vor, eine Methode der Messung hoher Temperatur auf diese Versuche zu gründen (Transpirationspyrometrie).

74. Lord RAYLEIGH[2] hat die Transpirationsmethode zwischen Zimmertemperatur und 100° auf einige Gase, insbesondere auch auf Argon und Helium angewendet.

BREITENBACH[3] hat einige Gase, Luft, Äthylen, Kohlensäure, Wasserstoff, Methylchlorid und Gasgemische nach der Transpirationsmethode zwischen — 20° und 300° untersucht. Sein Apparat diente für die folgenden Arbeiten als Muster.

H. SCHULTZE hat Argon[4] und (nicht ganz reines) Helium[5] mit einem dem BREITENBACHschen ähnlichen Apparat untersucht und zwar zwischen Zimmertemperatur und 183°. Mit demselben Apparat untersuchte MARKOWSKI[6] Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und zwar sowohl chemischen wie atmosphärischen.

§ 21. Reibung von Gasgemischen.

75. GRAHAM[7] fand zuerst die auffallende Tatsache, daß die Reibung eines Gases durch Zusatz von Wasserstoff größer wird, obwohl Wasserstoff an sich eine kleinere Reibung besitzt.

Dasselbe Resultat wurde von PULUJ[8] gefunden, der zur Kohlensäure Wasserstoff zusetzte und dabei erkannte, daß die Reibung des Gemisches größer wurde als die der reinen Kohlensäure. Das Ansteigen der Reibung nahm zu bis zu einem Maximum, welches erreicht wurde, wenn die Mischung 25 % Wasserstoff und 75 % Kohlensäure enthielt.

76. PULUJ[9] stellte eine Formel auf, durch welche man die Reibung einer Mischung aus der Reibung der Bestandteile, den Molekulargewichten und den Partialdrucken berechnen könne. Sind nämlich η_1 und η_2 die Reibungskoeffizienten der beiden reinen Gase, m_1 und m_2 ihre Molekulargewichte, p_1 und p_2 ihre Partialdrucke ($p_1 + p_2 = 1$), so soll die Reibung η des Gemisches sein:

$$\eta = \eta_1 \frac{\sqrt{p_1 + \frac{m_2}{m_1} p_2}}{\left[\eta_1 + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\right)^{2/3} p_2\right]^{3/2}} .$$

[1] C. BARUS, WIED. Ann. **36.** 358. 1889. — [2] Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. **66.** 68. 1900. — [3] P. BREITENBACH, WIED. Ann. **67.** 803. 1899; DRUDEs Ann. **5.** 166. 1901. [4] H. SCHULTZE, DRUDEs Ann. **5.** 140. 1901. — [5] H. SCHULTZE, DRUDEs Ann. **6.** 302. 1901. — [6] H. MARKOWSKI, DRUDEs Ann. **14.** 742. 1904. — [7] TH. GRAHAM, Phil. Trans. 1846. p. 573; **151.** 373. 1861. — [8] J. PULUJ, Wien. Ber. **79.** (II) 97. 745. 1879; CARLs Rep. **15.** 578. 633. 1879. — [9] J. PULUJ, CARLs Rep. **15.** 591. 1879; Wien. Ber. **79.** (II) 112. 1879.

77. Eine andere Formel hat THIESEN[1] aufgestellt. Nach dieser ist

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + A\frac{\varphi_2}{\varphi_1}} + \frac{\eta_2}{1 + B\frac{\varphi_1}{\varphi_2}},$$

worin φ_1 und φ_2 die Volumenprozente der Bestandteile in der Mischung, A und B zwei Konstanten sind.

78. Neuere Versuche über Gasgemische stellte BREITENBACH[2] an, nämlich über Gemische von

Äthylen und Luft,
Kohlensäure und Wasserstoff

und zwar bei 0° und 100°. Die PULUJsche Formel wurde nur angenähert bestätigt.

Weitere Versuche wurden von KLEINT[3] auch nach der Transpirationsmethode zwischen 0° und 183° angestellt. Sie bezogen sich auf Mischungen von

Wasserstoff und Sauerstoff, Sauerstoff und Stickstoff,
Wasserstoff und Stickstoff.

Er fand, daß die PULUJsche Formel nur als Näherungsformel gültig ist, die THIESENsche erwies sich recht gut brauchbar, wobei die Konstante A unabhängig von der Temperatur blieb, die Konstante B merklich variierte. Die SUTHERLANDsche Konstante C ergab sich für Gemische recht gut nach der Mischungsregel. Immerhin waren auch nicht unbedeutende Abweichungen vorhanden.

Ebenso findet TÄNZLER[4] für Mischungen aus Argon und Helium (die bei 40% He und 60% A ein Maximum für η zeigen, wie die Wasserstoffkohlensäuregemische), daß die PULUJsche Formel nur als Näherung zu betrachten ist, während die THIESENsche sie gut darstellt. Auch hier ergab sich die Konstante C der SUTHERLANDschen Formel aus der Mischungsregel.[5]

THIESEN[6] zeigt aber, daß seine Formel mit der von SUTHERLAND formell nicht vereinbar ist.

79. Bei Transpirationsversuchen mit Gasgemischen findet H. SCHULTZE[7] eine bisher unerklärte Anomalie, indem jeder erste Versuch nach längerem Stehen zu große Reibungskoeffizienten ergibt. Solche Beobachtungen sind auch bei Salzlösungen in bezug auf die Wärmeleitung und andere Konstanten gemacht worden, doch bisher unerklärt.

§ 22. Abhängigkeit der Reibung von der Dichte.

80. In dem Intervall von einer Atmosphäre, d. h. von 760 mm bis 1—10 mm Quecksilberdruck ist das MAXWELLsche Gesetz der Unabhängigkeit der Reibung von der Dichte (dem Drucke) experimentell bestätigt worden. Dagegen bei äußerst geringen und sehr großen Dichten zeigt sich eine wesentliche Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten von derselben.

Für äußerst geringe Dichten haben KUNDT und WARBURG[8] gezeigt, daß von einer gewissen Grenze der Dichtigkeit an, die für verschiedene Gase verschieden ist, die Reibung sehr rasch abnimmt. Es ließen sich die Drucke, bei denen das stattfand, nicht mehr in Zahlen genau angeben. Sie sind bezeichnet als erstes bis sechstes Vakuum. Es ergaben sich für das logarithmische Dekrement λ der Schwingungen ihrer Scheibe folgende Werte, denen η proportional ist:

[1] M. THIESEN, Verh. Phys. Ges. **4.** 348. 1902. — [2] P. BREITENBACH, WIED. Ann. **67.** 803. 1899. — [3] F. KLEINT, Dissertation Halle a/S. 1904; Verh. phys. Ges. **7.** 146. 1905. — [4] P. TÄNZLER, Verh. phys. Ges. Berlin **8.** 222. 1906. — [5] Eine sehr geschickte Arbeit von A. BECKER [Ann. d. Phys. (4) **24.** 823. 1907] bestimmt die Reibung in der Bunsenflamme und bestätigt auch angenähert die Mischungsregel. — [6] M. THIESEN, Verh. phys. Ges. Berlin **8.** 236. 1906. — [7] H. SCHULTZE, DRUDEs Ann. **6.** 302. 1901. — [8] A. KUNDT und E. WARBURG, POGG. Ann. **155.** 337. 1875.

Luft.

	λ		λ
750 mm Druck .	0,0800	4. Vakuum . .	0,0374
1. Vakuum .	0,0531	5. „ . .	0,0353
2. „ .	0,0462	6. „ . .	0,0326
3. „ .	0,0416		

Das erste Vakuum entsprach einem Drucke von etwa 0,04 mm Quecksilber.

Wasserstoff.

	λ		λ
750 mm Druck .	0,0387	3. Vakuum . .	0,0169
1. Vakuum .	0,0216	4. „ . .	0,0181
2. „ .	0,0175		

81. Den entgegengesetzten Einfluß hat eine starke Vergrößerung der Dichte. Dies ist von WARBURG und BABO[1] an der Kohlensäure konstatiert worden. Sie haben in der bereits oben erwähnten Arbeit die gasförmige Kohlensäure sowohl unterhalb als oberhalb als bei der kritischen Temperatur sehr hohen Drucken (bis über 100 Atm. unterworfen und durch Transpiration die Reibung bestimmt.

Während gasförmige Kohlensäure bei 40,3° unter Atmosphärendruck, also bei normaler Dichte $\eta = 0{,}000165$ hat, fanden sie bei ca. 45 Atmosphären, wenn die Dichte 0,1 geworden ist (etwa das 500 fache der normalen) $\eta = 0{,}000180$, also nur ca. 9% größer. Dagegen wuchs dann mit steigendem Drucke und steigender Dichte die Reibung kolossal. Es ergab sich bei den Temperaturen 40,3° und 32,6° folgendes:

Dichtigkeit	$t = 40{,}3^0$		$t = 32{,}6^0$	
	Druck	η	Druck	η
0,100	45,3	0,000180	43,1	—
0,170	64,3	0,000196	60,3	0,000188
0,240	75,9	0,000218	69,9	0,000213
0,310	82,7	0,000243	74,6	0,000239
0,380	86,8	0,000275	76,6	0,000270
0,450	89,2	0,000316	77,2	0,000304
0,520	91,7	0,000366	77,6	0,000351
0,590	94,9	0,000426	78,2	0,000414
0,660	101,6	0,000499	80,7	0,000493
0,730	114,6	0,000580	88,5	0,000574
0,800	—	—	107,3	0,000677

Da bei 32,6° und 40,3° die Werte von η für gleiche Dichten wenig voneinander abweichen, während die entsprechenden Drucke sehr verschieden sind, so schließen die Verfasser, daß die Reibung mit der Dichte viel einfacher als mit dem Drucke zusammenzuhängen scheint.

§ 23. Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur.

82. Es wurde schon oben (Nr. 63) angeführt, daß die Reibung nach der einfachen Gastheorie proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur wachsen soll, daß sie aber in Wirklichkeit viel stärker wächst. Der Einfluß der Temperatur läßt sich durch die SUTHERLANDsche Betrachtung und Formel darstellen, nach welcher die Weglänge bei steigender Temperatur im Verhältnis $1 : \frac{1}{1 + C/T}$ abnimmt, wo C eine Konstante für jedes Gas ist.

Diese Formel hat sich allgemein als sehr brauchbar erwiesen. SUTHERLAND

[1] E. WARBURG u. A. v. BABO, WIED. Ann. **17**. 390. 1882

selbst hat sie an den vorliegenden Beobachtungen geprüft. Auch die sehr genauen Versuche von HOLMAN, die oben angeführt wurden, lassen sich durch sie darstellen, ebenso die Versuche von BARUS[1] innerhalb ihrer Genauigkeitsgrenzen.

Auch BREITENBACH[2], der seine bis 300° gehenden Versuche erst nach der alten Exponentialformel mit einem zu bestimmenden Exponenten der absoluten Temperatur berechnet hatte, konnte die Beobachtungen nachträglich sehr gut nach der SUTHERLANDschen Formel darstellen, wenn auch die Konstante C bei ihm ziemlich stark von den sonst gefundenen Werten abweicht.

Dasselbe Resultat fanden RAYLEIGH[3] und ebenso SCHULTZE bei ihren Versuchen über Argon[4] und Helium[5], wobei letzterer das Intervall von 0° bis 183° benutzte.

83. BESTELMEYER[6] hat zuerst die Gültigkeit der SUTHERLANDschen Formel in sehr ausgedehntem Temperaturintervall geprüft, indem er nach der Transpirationsmethode und zwar in der Art und Weise, wie sie HOLMAN (oben Nr. 72) benutzt hatte für Stickstoff (chemischen und atmosphärischen) das Verhältnis der Reibungskonstante bei hohen und sehr tiefen Temperaturen zu der bei Zimmertemperatur möglichst genau bestimmte. Er fand:

$\frac{\eta_t}{\eta_{17}}$	+ 300,4	+ 98,41	− 78,66	− 190,63
	1,6279	1,2064	0,7207	0,3204

und zeigte, daß dieser Gang von η sich sehr befriedigend durch die SUTHERLANDsche Formel darstellt. Die Abweichungen betragen von + 300 bis −80° nur höchstens 1,6 $^0/_{00}$, bei der tiefsten Temperatur geht die Abweichung auf 2 $^0/_0$ hinauf. Als Mittelwerte der Konstante C ergab sich 110,6.

84. Auch die Versuche von MARKOWSKI[7] über Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff bestätigen die SUTHERLANDsche Formel.

Selbst für Gasgemische finden KLEINT[8] und TÄNZLER[9] die SUTHERLANDsche Formel sehr gut brauchbar und es ließ sich sogar die Konstante für ein Gemisch angenähert nach der Michungsregel aus den Konstanten der Einzelgase berechnen.

85. Im folgenden sind die bisher gefundenen Werte der Konstanten C zusammengestellt:

Name	C	Beobachter	Name	C	Beobachter
Äthylen . . .	272	SUTHERLAND[10]	Sauerstoff . . .	127	SUTHERLAND[10]
	225,9	BREITENBACH[11]		128,2	Lord RAYLEIGH[12]
Argon	150,2	Lord RAYLEIGH[12]		138	MARKOWSKI[14]
	169,9	SCHULTZE[13]		136	KLEINT[8]
	164,1	TÄNZLER[9]	Stickstoff . . .	109	SUTHERLAND[10]
Helium (unrein)	72,2	Lord RAYLEIGH[12]		110,6	BESTELMEYER[15]
	80,3	SCHULTZE[13]		113	MARKOWSKI[14]
				115	MARKOWSKI[14]
Kohlensäure . .	277	SUTHERLAND[10]		118	KLEINT[8]
	239,7	BREITENBACH[11]	Wasserstoff . .	79	SUTHERLAND[10]
Luft	113	SUTHERLAND[10]		72,2	Lord RAYLEIGH[12]
	111,3	Lord RAYLEIGH[11]		71,7	BREITENBACH[11]
	119,4	BREITENBACH[11]		83	MARKOWSKI[14]
Methylchlorid .	454	BREITENBACH[11]		91	KLEINT[8]

Die älteren Beobachtungen hat FISHER[16] nach der SUTHERLANDschen Formel berechnet.

[1] S. A. BESTELMEYER, Diss. München p. 8. 1903. — [2] P. BREITENBACH, WIED. Ann. **67.** 803. 1899; DRUDES Ann. **5.** 161. 1901. — [3] Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. **66.** 68. 1900. — [4] H. SCHULTZE, DRUDES Ann. **5.** 140. 1901. — [5] H. SCHULTZE, DRUDES Ann. **6.** 302. 1901. — [6] A. BESTELMEYER, DRUDES Ann. **13.** 944. 1904; **15.** 423. 1904. — [7] H. MARKOWSKI, DRUDES Ann. **14.** 742. 1904. — [8] F. KLEINT, Verh. Phys. Ges. **7.** 146. 1905. — [9] P. TÄNZLER, Verh. Phys. Ges. **8.** 222. 1906. — [10] W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **36.** 507. 1893. — [11] P. BREITENBACH, DRUDES Ann. **5.** 166. 1901. — [12] Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. **66.** 68. 1900. — [13] H. SCHULTZE, DRUDES Ann. **5.** 140; **6.** 302. 1901. — [14] H. MARKOWSKI, DRUDES Ann. **14.** 742. 1904. — [15] A. BESTELMEYER, DRUDES Ann. **13.** 944. 1904. — [16] W. F. FISHER, Phys. Rev. **24.** 237. 385. 1907.

§ 24. Gleitung der Gase.

86. Daß die Gase an festen Wänden nicht haften, sondern an ihnen entlang gleiten können, war nicht bemerkt worden, solange man die Gase in nicht zu sehr verdünntem Zustand auf ihre Reibung untersuchte. Erst als KUNDT und WARBURG[1] bei ihren oben angeführten Versuchen zu sehr geringen Drucken, zwischen 0,6 mm und 20 mm Quecksilber übergingen, fanden sie Erscheinungen, welche auf eine Gleitung der Gase hinwiesen. Als Gleitungskoeffizient γ ist wieder das Verhältnis der inneren Reibung η zur äußeren λ definiert, also $\gamma = \eta / \lambda$. Ihre Versuche ergaben, daß γ der Dichtigkeit des Gases umgekehrt proportional ist. Daher macht sich die Gleitung eben nur bei verdünnten Gasen bemerkbar. So fanden sie bei Luft, Wasserstoff, Kohlensäure Zahlen für die Gleitung, aus welchen O. E. MEYER[2] die folgenden Gleitungskoeffizienten γ berechnet hat:

Name	γ	Name	γ
Luft	0,0000108	Wasserstoff . .	0,0000186
	0,0000090	Kohlensäure. .	0,00000652
	0,0000113		0,00000647

O. E. MEYER hat aus diesen Zahlen geschlossen, daß der Gleitungskoeffizient gleich der mittleren Weglänge der Moleküle ist. Die mittlere Weglänge L variiert ebenfalls umgekehrt mit der Dichte.

Da die Transpirationszeit eines Gases durch ein Kapillarrohr von dem Gleitungskoeffizienten abhängt, so hat WARBURG[3] das erhaltene Resultat durch Transpirationsversuche geprüft und bestätigt. Bei Benützung eines Kapillarrohres von 0,15 mm Radius bewirkt die Gleitung schon bei 38 mm Druck eine Abweichung (Verkleinerung) von der Transpirationszeit von 4—5 % bei Luft, von 9 % bei Wasserstoff gegen die bei normalem Drucke. Die Werte der Gleitungskoeffizienten fand WARBURG bei diesen Versuchen nahezu ebenso groß, wie früher bei den Schwingungsversuchen.

BREITENBACH[4] fand durch ebensolche Versuche, daß der Gleitungskoeffizient mit der Temperatur nur wenig zunimmt.

§ 25. Zahlenwerte.

Name	$\eta_0 \cdot 10^7$	Beobachter	Name	$\eta_0 \cdot 10^7$	Beobachter
Argon	2104	SCHULTZE[5]	Wasserstoff . .	822	GRAHAM[6]
				570	PULUJ[12]
Helium . . .	1891	SCHULTZE[5]		857,4	BREITENBACH[10]
Luft	1683	GRAHAM[6]		841	MARKOWSKI[11]
	1705	v. OBERMAYER[7]			
	1680	HOLMAN[8]	Kohlensäure . .	1432	PULUJ[12]
	1679	SCHUMANN[9]		1382,1	v. OBERMAYER[7]
	1733,1	BREITENBACH[10]		1497,2	SCHUMANN[9]
				1387,9	BREITENBACH[10]
Sauerstoff . . .	1926	MARKOWSKI[11]	Stickoxydul . .	1353,3	v. OBERMAYER[13]
Stickstoff . . .	1635	GRAHAM[6]			
	1674	MARKOWSKI[11]	Kohlenoxyd . .	1625,2	v. OBERMAYER[13]

[1] A. KUNDT u. E. WARBURG, POGG. Ann. **155.** 337. 1875. — [2] O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase. 1. Aufl. p. 152. — [3] E. WARBURG, POGG. Ann. **159.** 339. 1876. — [4] P. BREITENBACH, WIED. Ann. **67.** 826. 1899. — [5] H. SCHULTZE, DRUDES Ann. **5.** 140. 1901; **6.** 302. 1901. — [6] J. GRAHAM, Phil. Trans. 1846. p. 573. — [7] A. v. OBERMAYER, Wien. Ber. **71.** (IIa) 281. 1875. — [8] S. HOLMAN, Phil. Mag. (5) **3.** 81. 1877. — [9] O. SCHUMANN, WIED. Ann. **23.** 353. 1884. — [10] P. BREITENBACH, WIED. Ann. **67.** 803. 1899. — [11] H. MARKOWSKI, DRUDES Ann. **14.** 742. 1904. — [12] J. PULUJ, Wien. Ber. **73.** (II) 589. 1876; **78.** (II) 279. 1878. — [13] A. v. OBERMAYER, Wien. Ber. **73.** (IIa) 433. 1876.

87. Vorstehend sind eine Reihe von Reibungskonstanten bei 0^0 zusammengestellt, entnommen aus den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN, 3. Auflage.

IV. Reibung fester Körper.

§ 26. Innere Reibung fester Körper.

88. Feste Körper besitzen ebenfalls innere Reibung. Daß diese der Reibung von Flüssigkeiten und Gasen analog ist, ist lange vermutet worden. Jedoch ist es schwer, die hier in Betracht kommenden Erscheinungen genügend von denen der elastischen Nachwirkung zu trennen. Es werde deshalb auf diesen Artikel verwiesen.

WILLIAM THOMSON[1] hat den Begriff der Zähigkeit fester Körper eingeführt, definiert und aus einigen Versuchen diese Einführung motiviert.[2]

W. VOIGT[3] hat in einigen Arbeiten eine Theorie der inneren Reibung fester Körper gegeben, welche sich an die Theorie der reibenden Flüssigkeiten anschließt und hat auch experimentell die Verhältnisse untersucht. Ebenso wie bei den Flüssigkeiten wird angenommen, daß die infolge der inneren Reibung wirkenden Druckkomponenten lineare Funktionen der Deformationsgeschwindigkeiten sind. Sind also in der üblichen Bezeichnungsweise x_x, y_y . . . die Deformationskomponenten eines elastischen festen Körpers, x_x', y_y' ihre Differentialquotienten nach der Zeit, so sollen die Reibungsdruckkomponenten im allgemeinen die Werte haben:

$$- A_x = a_{11} x_x' + a_{12} y_y' + \dots a_{16} x_y'$$

u. s. w. Diese zusammen mit den elastischen Druckkomponenten X_x, Y_y . . . bestimmen die im Falle der Bewegung wirklich auftretenden Druckkomponenten

$$(X_x) = X_x + A_x \quad .$$

Es treten im allgemeinen 36 Koeffizienten a_{ik} auf, die Konstanten der inneren Reibung. Sie reduzieren sich bei Symmetrien des Körpers. Man hat folgende Zahl der Konstanten a_{ik} und der gewöhnlichen Elastizitätskonstanten für die verschiedenen Symmetrieverhältnisse:

	Zahl der Reibungskonstanten	Zahl der Elastizitätskonstanten
Triklines System . . .	36	21
Monoklines System . .	20	13
Rhombisches System . .	12	9
Quadratisches System I .	7	6
„ „ II .	9	7
Hexagonales System I .	6	5
„ „ II .	8	6
„ „ III .	11	7
Reguläres System . . .	3	3
Isotrope Körper . . .	2	2

[1] W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. Mai 1865, s. auch Artikel Elasticity in Encyclopaedia Britannica Section 29—36. 1878. — [2] Siehe auch E. WARBURG, POGG. Ann. **139.** 89. 1869. — H. STREINTZ, POGG. Ann. **153.** 387. 1874. — O. E. MEYER, POGG. Ann. **151.** 1. 1874. — L. BOLTZMANN, POGG. Ann. Ergbd. **7.** 653. 1876. — F. BRAUN, POGG. Ann. **151.** 151. 250. 1874. — P. M. SCHMIDT, WIED. Ann. **2.** 48. 1877. — H. TOMLINSON, Proc. Lond. Roy. Soc. **38.** 42. 1885; **40.** 240. 1886. — [3] W. VOIGT, Abh. Gött. Ges. **36.** 1890; **38.** 1892; WIED. Ann. **47.** 671. 1892.

Man kann auch umgekehrt die Deformationen als Funktionen der gesamten Druckkomponenten und ihrer zeitlichen Veränderungen bestimmen. Dann erhält man Gleichungen von der Form

$$x_x = - s_{11}(X_x) + s_{12}(Y_y) + \dots$$
$$+ n_{11}(X_x') + n_{12}(Y_y') + \dots$$

Die Größen n_{ik} sind dann die Reibungsmoduln.

89. Die Formeln werden angewendet auf die Dämpfung von Schwingungen elastischer Stäbe und zwar auf die Dämpfung von Biegungsschwingungen und von Drillungsschwingungen, und zwar für irotrope Körper (Metalle).[1] Kennt man die Elastizitätsmoduln, so kann man aus den Dämpfungskonstanten die beiden auftretenden Reibungsmoduln bestimmen.

Die Metalle Kupfer, Nickel zeigten Verhältnisse, die sich nach der angegebenen Theorie sowohl für die Biegungs- wie für die Drillungsschwingungen darstellen ließen. Messing und Bronze folgten nur bei den Biegungsschwingungen der obigen Theorie. Bei anderen, z. B. Kadmium, ließen sich die Erscheinungen nicht auf diese Weise, sondern durch Nachwirkungsvorgänge erklären. Bei weiteren Körpern reichen beide Theorien nicht aus. Für Kupfer und Nickel ließen sich die Reibungskonstanten a_1 und a_2 aus solchen Beobachtungen bestimmten, und zwar war für

$$\text{Kupfer } a_1 = 47{,}3 \cdot 10^6\,, \quad a_2 = 3{,}73 \cdot 10^6$$
$$\text{Nickel } a_1 = 448 \cdot 10^6\,, \quad a_2 = 12{,}5 \cdot 10^6\,.$$

Bei Flüssigkeiten entspricht die Reibungskonstante der Konstante a_2. Da diese für Wasser in denselben Einheiten den Wert 0,012 hat, so ist sie für diese Metalle ungefähr das 10^9fache wie für Wasser.

90. Andere Methoden zur Bestimmung der inneren Reibung fester Körper sind folgende[2]:

I. Aus der Deformationsgeschwindigkeit bei der Biegung oder bei der Torsion.

Aus Biegungsdeformationen haben Mc Connel[3] und H. Hess[4], aus Torsionsverschiebungen hat Weinberg[5] die innere Reibung für Eis zu bestimmen gesucht, die sich zu 10^{10} bis 10^{13} ergab.

Barus[6] hat durch Torsionsdeformation nach einer von ihm angegebenen Methode[7] die Zähigkeit eines Stahldrahtes mit der eines Stabes von Marineleim verglichen, von denen er den letzteren früher auf seine absolute Zähigkeit gemessen hatte (s. oben Nr. 50). Es ergab sich

$$\frac{\eta_{\text{Stahl}}}{\eta_{\text{Marineleim}}} = \frac{10^9}{8}\,,$$

so daß Stahl etwa die absolute Zähigkeit $10^{16}\,\text{cm}/\text{g}\cdot\text{sec}$ besitzt. Direkte Messungen ergaben Werte zwischen 10^{17} und 10^{18}, je nach der Härte des Stahles.

Andere hierhergehörige Beobachtungen wurden von Obermayer[8], Trouton und Andrews[9] angestellt.

---

[1] Schon früher hatte O. E. Meyer, Pogg. Ann. **113.** 385. 1861 die innere Reibung fester Körper durch die Beobachtung der Dämpfung von Schwingungen zu messen gesucht. — [2] S. R. Reiger, Drudes Ann. **19.** 985. 1906. — [3] Mc Connel, Proc. Roy. Soc. **49.** 323. 1890/91. — [4] H. Hess, Drudes Ann. **8.** 405. 1902. — [5] B. Weinberg, Drudes Ann. **18.** 81. 1905, s. auch Proc. Phys. Soc. London **19.** 472. 1904. — [6] C. Barus, Phil. Mag. (5) **29.** 337. 1850. — [7] C. Barus u. E Strouhal, Amer. Journ. **33.** 29. 1887; **34.** 2. 1887. — [8] A. v. Obermayer, Wien. Ber. **75.** (II) 665. 1877. — [9] F. T. Trouton u. E. S. Andrews, Proc. Phys. Soc. London **19.** 47. 1904.

91. II. Aus der Deformationsgeschwindigkeit beim Druck.

Versuche hierüber haben angestellt OBERMAYER[1] an Eis, Kampfer, Ton, Wachs und TAMMANN mit WERIGIN und LEWKOJEFF[2] an Metallen.[3]

Hierher gehören auch die Versuche von SEGEL.

SEGEL[4] untersuchte die Reibung fester Körper (Siegellack) dadurch, daß er das Fließen desselben zwischen einem festen äußeren Zylinder und einem inneren koaxialen beweglichen Zylinder hervorbrachte und die Geschwindigkeit der Senkung des inneren Zylinders durch Interferenzstreifen maß. Für Siegellack ergeben sich Reibungskoeffizienten von der Größe 10^9.

92. III. Durch Messung der Relaxationszeit.

REIGER[5] hat den Reibungskoeffizienten η fester (wenig plastischer) Körper dadurch bestimmt, daß er nach der MAXWELLschen Formel (s. oben Nr. 5)

$$\eta = ET \quad ,$$

worin E der Elastizitätsmodul für die betreffende Veränderung, T die Relaxationszeit ist, gerade T zu bestimmen versucht hat und zwar durch Messung des Abklingens akzidenteller Doppelbrechung. Es ergab sich so für Kolophonium, daß T mit abnehmender Temperatur außerordentlich stark wächst (um das 10^5fache). Es war nämlich bei 55^0 $T = 40$ sec, bei 12^0 dagegen $T = 4 \cdot 10^6$ sec. Für Kolophonium erhielt er so Reibungskoeffizienten, die bei 46^0 etwa $8{,}0 \cdot 10^{12}$ waren, dagegen bei 12^0 von der Größe 10^{17} sich ergaben. Gelatine ergab, in gleicher Weise bestimmt, Reibungskoeffizienten zwischen 10^6 und 10^8, je nach dem Zusatze.

93. Auf sehr zähflüssige Körper lassen sich auch die Methoden anwenden, die oben Nr. 49 bis 53 angeführt sind.

§ 27. Äußere Reibung fester Körper.

94. Die äußere Reibung fester Körper aneinander, d. h. der Widerstand, welcher einer Bewegung zweier fester Körper aufeinander sich entgegensetzt, rührt davon her, daß die Flächen, welche aufeinander sich bewegen, nie absolut glatt, sondern stets mehr oder minder rauh sind, wodurch der bewegte Körper fortwährend über die Unebenheiten der Unterlage hinweggehoben werden muß. Außerdem kann auch die direkte Molekularanziehung der Teilchen der beiden Körper, welche man als Adhäsion bezeichnet, der Bewegung hindernd entgegen wirken. Je glatter die Flächen sind, die sich längs einander bewegen, um so wirksamer ist die Adhäsion, je rauher die Flächen sind, um so mehr kommt der ersterwähnte Widerstand der Reibung in Betracht. Es erhellt daraus, daß die Reibung fester Körper aufeinander keine einfache mechanische Bedeutung hat. Sie ist auch hauptsächlich für die angewandte Mechanik, die Technik, von Bedeutung. Man unterscheidet gleitende Reibung und wälzende oder rollende Reibung. Bei der gleitenden Reibung bewegen sich alle Punkte der bewegten Berührungsfläche zugleich über der ruhenden Fläche. Die ruhende Fläche ist immer mit denselben Punkten des bewegten Körpers in Berührung. Bei der rollenden Reibung kommen dagegen immer andere Punkte des bewegten Körpers mit der ruhenden Fläche in Berührung.

---

[1] A. v. OBERMAYER, Wien. Anz. 1904. p. 35. — [2] G. TAMMANN, N. WERIGIN und J. LEWKOJEFF, DRUDES Ann. 10. 647. 1903. — [3] Qualitative Versuche über das Fließen von Marmor haben F. ADAMS und J. NICOLSON angestellt (Proc. Roy. Soc. 67. 228. 1900; s. auch E. WEINSCHENK, Centralbl. f. Mineralogie 1902. p. 161; C. DÖLTER, ibid. 1906. p. 193. — [4] M. SEGEL, Physik. Ztschr. 4. 493. 1903. — [5] R. REIGER, Physik. Ztschr. 2. 213. 1901.

95. Versuche über die gleitende sowohl wie die rollende Reibung sind namentlich von COULOMB[1], MORIN[2], BRIX[3], RENNIE[4] u. a. angestellt worden. Für die Untersuchung der gleitenden Reibung konstruierte COULOMB einen Apparat, Tribometer, welcher gestattete, direkt die Kraft in Gewichten zu messen, welche nötig ist, um einen Körper von gewissem Gewicht mit einer gleitenden Fläche von bestimmtem Material auf einer ruhenden Fläche von bestimmtem Material in Bewegung zu erhalten. Es ergab sich 1. die Reibung ist dem Drucke proportional, mit welchem die Flächen, welche aufeinander gleiten, aneinandergedrückt werden, 2. die Reibung ist unabhängig von der Größe der reibenden Flächen, 3. die Reibung ist unabhängig von der Geschwindigkeit der bewegten Flächen. (Letzteres Gesetz nennt man das COULOMBsche Gesetz für die Reibung.[5]) Die Zahl, welche angibt, der wievielte Teil der Last zur Überwindung der Reibung verwandt werden muß, heißt der Reibungskoeffizient. Allgemein: bewegt sich ein Körper auf einer Fläche $U = 0$, so übt er in Richtung der Normale einen Druck N auf dieselbe aus, welcher gleich ist der Normalkomponente der wirkenden Kräfte abzüglich der Zentrifugalkraft. Den Widerstand in der Fläche setzt man dann $= fN$, worin f der Reibungskoeffizient ist. Aus Versuchen der Praxis ergab sich, daß für einige Materialien f folgende Werte hat:

			f
Schmiedeeisen	auf	Schmiedeeisen	0,14
Messing	„	Gußeisen	0,19
Schmiedeeisen	„	Gußeisen	0,20
Buchenholz	„	Buchenholz (Fasern ∥)	0,36
Eichenholz	„	Eichenholz (Fasern ∥)	0,48
„	„	„ (Fasern ⊥)	0,32

Für Eisen auf Eis (Schlittschuhe) bestimmte J. MÜLLER[6] den Koeffizienten $f = 0{,}016$ bis $0{,}032$.

Der Reibungskoeffizient ist nach COULOMB wesentlich derselbe für alle Geschwindigkeiten der reibenden Flächen. Nach LANDSBGRG[7] soll die äußere Reibung wesentlich beeinflußt werden durch kondensierte Gasschichten, die auf den reibenden Flächen stets vorhanden sind. Ob die Reibung herrührt von Molekularattraktion oder von Unebenheiten der reibenden Flächen, haben WARBURG und BABO[8] durch eine optische Methode an bestpolierten Gläsern zu entscheiden gesucht. Sie schließen sich der Annahme an, daß die Reibung dadurch entsteht, daß die kleinen Unebenheiten der Flächen bei der Bewegung gebogen werden, wodurch die reibende Kraft ihre Quelle in Elastizitätskräften hätte.[9]

96. Auch für die wälzende Reibung hat COULOMB die Gesetze festgestellt, indem er Walzen von Holz auf Unterlagen durch bestimmte Gewichte ins Rollen brachte. Zugleich änderte er auch durch übergehängte Gewichte den Druck, mit

[1] C. A. COULOMB, Mém. des savants étrang. **10.** 254. 1785. — [2] A. J. MORIN, Mém. de l'Acad. française **2. 3.** 1834. 1835. — [3] A. F. W. BRIX, Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß in Preußen **16.** 186. 1850. — [4] G. RENNIE, DINGL. Journ. **34.** 165. 1829. — [5] Über die mathematische Theorie s. A. MAYER, Sächs. Ber. **53.** 235. 1901; **54.** 208. 327. 1902. — E. DANIELE, Nuov. Cim. (5) **7.** 109. 1904. — L. LECORNU, C. R. **140.** 635. 847. 1904; **143.** 1132. 1906. — P. PAINLEVÉ, ibid. **140.** 702. 1904. — E. DANIELE, Nuov. Cim. (5) **9.** 174. 266. 289. 1905. — DE SPARRE, C. R. **141.** 310. 1905. — P. PAINLEVÉ, C. R. **141.** 401. 546. 1905. — G. A. MAGGI, Nuov. Cim. (5) **10.** 240. 1905. — DE SPARRE, Bull. soc. math. **34.** 41. 108. 1906; **35.** 141. 1907. — V. FISCHER, Physik. Ztschr. **7.** 425. 1906. — G. ALMANSI, Rendic. Linc. (5) **15.** 1. Sem. 539. 1906. — A. LAMPA, Wien. Ber. **115.** (IIa) 871. 1906. — P. APPELL, Bull. soc. math. **35.** 631. 1907. — [6] J. MÜLLER, POGG. Ann. **139.** 505. 1870. — [7] K. E. LANDSBERG, POGG. Ann. **121.** 283. 1864. — [8] E. WARBURG und A. v. BABO, WIED. Ann. **2.** 406. 1877. — [9] Siehe die Untersuchungen von F. T. TROUTON, Proc. Roy. Soc. **59.** 25. 1896. — H. CHAUMAT, C. R. **136.** 1634. 1903.

dem die Walzen auf die Unterlagen drückten. Es ergab sich, daß die reibende Kraft R dem Drucke P proportional und dem Radius ϱ der Walze umgekehrt proportional ist:

$$R = \varphi \frac{P}{\varrho} \quad .$$

Den Faktor φ nennt man den Koeffizienten der rollenden Reibung. Er ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Bewegung. Es ergab sich:

für Walzen aus Gujakholz auf Eichenholz $\varphi = 0,018$
„ „ „ Elmenholz „ „ $\varphi = 0,018$
„ gußeiserne Räder auf Gußeisen $\varphi = 0,018$.

97. Durch Schmieren der reibenden Teile wird die Reibung kleiner. Die Schlüpfrigkeit des Eises wird nach den Untersuchungen von JOLY[1] und REYNOLDS[2] durch Bildung einer Wasserschicht zwischen dem Körper und dem Eise hervorgebracht. Hohlräume, die sich in der Flüssigkeit bilden, befördern die Schlüpfrigkeit.[3] Über diese technischen Fragen sind die technischen Handbücher nachzusehen.[4]

---

[1] J. JOLY, Proc. Dublin Soc. **5.** 453. 1886. — [2] O. REYNOLDS, Mem. Phil. Soc. Manchester **43.** 1899. — [3] Siehe S. SKINNER, Cambr. Proc. **12.** 86. 1903; Phil. Mag. (6) **7.** 329. 1904. — [4] Über Theorie der Schmiermittelreibung siehe: O. REYNOLDS, Phil. Trans. **177.** 157. 1886. — A. SOMMERFELD, Ztschr. f. Math. u. Phys. **50.** 97. 1904. — A. G. M. MICHELL, ibid. **52.** 123. 1905.

Diffusion.

Von K. WAITZ.

Unter Diffusion versteht man das langsame, ohne Einwirkung äußerer Kräfte erfolgende Eindringen zweier Körper (fester, flüssiger, gasförmiger) ineinander, das erst sein Ende erreicht, wenn in allen Raumteilen des Gemisches jeder einzelne der beiden Körper in gleicher Weise verteilt ist.

Die Erscheinung schreibt man dem Wirken von Molekularkräften zu, welche die Teilchen der beiden Körper aufeinander ausüben.

I. Diffusion von Gasen und Dämpfen.

1. Freie Diffusion.

Das Wort „Diffuse" und „Diffusion" findet sich schon bei PRIESTLEY[1] und DALTON[2], aber erst GRAHAM führte den Terminus Diffusion allgemeiner in die Wissenschaft ein. Die ersten Versuche über die allmähliche, ohne Einfluß äußerer Kräfte erfolgende Mischung zweier Gase rühren von BERTHOLLET[3] (1807) und GRAHAM[4] (1829) her, hatten aber, obgleich später GRAHAMS Versuche MAXWELL zur angenäherten Berechnung des Diffusionskoeffizienten diente, für das Verständnis der Erscheinung noch geringe Bedeutung, da bei ihnen meist die Kommunikation der beiden Gase durch eine engere Röhre stattfand.

Aus der kinetischen Gastheorie erklärten dann CLAUSIUS[5] (1858) und MAXWELL[6] (1860) die langsame Vermischung der Gase durch Diffusion und eilten so den exakten Beobachtungen voraus, die zuerst LOSCHMIDT[7] (1870) und seine Schüler anstellten. Mit diesen Versuchen ging Hand in Hand die von STEFAN[8] (1871) entwickelte Theorie, an welche sich wieder die zahlreichen Beobachtungen von OBERMAYER[9] (1880 u. s. w.) anschlossen, die nach den Methoden LOSCHMIDTS und STEFANS angestellt wurden, während WAITZ[10] (1882) optische Hilfsmittel zur

---

[1] J. PRIESTLEY, Experiments and observations on different kinds of air. vol. 3. London 1777. Übersetzung Wien und Leipzig 1780. — [2] J. DALTON, On the tendency of elastic fluids to diffusion trough each other. Mem. Manch. phil. soc. new ser. I. p. 244. 1805; auch GILBERTS Ann. **27**. 388. 1807. — [3] BERTHOLLET, Sur le melange reciproque des gaz. Mem. d'Arcueil **2**. 463. 1809. — [4] TH. GRAHAM, POGG. Ann. **17**. 341. 1829 aus Quat. Journ. of science etc. new serie **2**. 74. 1829. — [5] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **105**. 139. 1858; auch Abh. zur mech. Wärmetheorie **2**. 260. 1867. — [6] J. CL. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **20**. 21. 1860; Scient. Papers **1**. 377. — [7] J. LOSCHMIDT, Wien. Ber. **61**. (II) 367; **62**. (II) 468. 1870. — [8] J. STEFAN, Wien. Ber. **63**. (II) 63. 1871; **65**. (II) 323. 1872. — [9] A. VON OBERMAYER, Wien. Ber. **81**. (II) 1120. 1880; **85**. (II) 147 u. 748. 1882; **87**. (II) 188. 1883; **96**. (II) 546. 1887. — [10] K. WAITZ, WIED. Ann. **17**. 201 u. 351. 1882.

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten benutzte. Eine auf der Theorie der Diffusion beruhende Theorie der Verdampfung entwickelte 1873 STEFAN[1] und rechtfertigte sie durch anschließende Beobachtungen. Eine vollständige Prüfung und experimentellen Beweis der STEFANschen Betrachtungen gab dann WINKELMANN[2] in mehreren Abhandlungen, die auch schon zahlreiche Bestimmungen der Diffusionskoeffizienten von Dämpfen enthalten. Andere theoretische Behandlungen der Diffusion vom kinetischen Standpunkte finden sich in der zweiten Theorie von MAXWELL[3] (1868), bei O. E. MEYER[4] (1877), BOLTZMANN[5] (1882), TAIT[6] (1887), SUTHERLAND[7] (1894), M. BRILLOUIN[8] (1899), STANZEL[9] (1901), THIESEN[10] (1902 und 1903) und LANGEVIN[11] (1905). Neue experimentelle Methoden versuchten M. TÖPLER[12] (1896) und F. A. SCHULZE[13] (1897).

a) Theorie.

Der typische Fall der Diffusion zweier Gase ineinander wird durch folgende (z. B. von LOSCHMIDT benutzte) Versuchsanordnung verwirklicht. Zwei Gefäße von gleichem Querschnitt (Hälften eines zylindrischen Rohres) sind, durch eine dünne Scheidewand (Schieber) getrennt, senkrecht übereinander gestellt. Das untere Gefäß ist mit dem schwereren, das obere, unter gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur, mit dem leichteren Gase gefüllt. Die Scheidewand wird plötzlich entfernt, so daß die beiden Gefäße ein einziges bilden und durch eine ihrem Querschnitt gleiche Öffnung miteinander kommunizieren, nach außen aber vollständig abgeschlossen sind. Dann beginnt eine langsame Vermischung der beiden Gase, das leichtere wandert nach unten, das schwerere nach oben. Sorgt man dafür, daß die Temperatur im ganzen Apparat möglichst konstant bleibt, so dauert dieser Diffusionsprozeß so lange, bis in allen Teilen der beiden Gefäße die Zusammensetzung des Gasgemisches dieselbe geworden ist.

Die Vermischung geht, wie die Erfahrung zeigt, vor sich, indem die Dichtigkeit, und also auch der Partialdruck, eines der beiden Gase, in der von diesem Gase anfangs freien Hälfte des Apparats von Schicht zu Schicht stetig zunimmt, bis diese Größen zu ihrem im ganzen Gefäß gleichen Endwert gewachsen sind. Der Vorgang ist also, wie schon FICK[14] für die Diffusion von Flüssigkeiten annahm, dem der Wärmeleitung in einem Stabe, dessen Enden ungleiche Temperatur haben, vollkommen analog und seine Theorie also ganz der FOURIERschen Theorie der Wärmeleitung nachzubilden, in der an Stelle der Temperatur die Dichtigkeit ϱ_1, oder der Partialdruck p_1, des einen Gases tritt. Die Diffusion findet in vertikaler Richtung statt, diese sei der von unten nach oben positiv gerechneten x Richtung parallel. Betrachtet man ein Gasvolumen zwischen zwei um dx voneinander abstehenden Querschnitten Q, so geht durch den unteren Querschnitt desselben in der Zeit dt von dem in Richtung der wachsenden x (d.h. der abnehmenden ϱ_1) sich bewegenden Gase die Menge:

$$(1) \qquad dm_1 = -kQ\frac{\partial \varrho_1}{\partial x}dt \quad ,$$

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. **68.** (II) 385. 1873; **98.** (II) 1418. 1889; WIED. Ann. **41.** 723. 1890. — [2] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **22.** 1 u. 152. 1884; **23.** 203. 1884; **26.** 105. 1885; **33.** 445. 1888; **36.** 92. 1889. — [3] J. CL. MAXWELL, Phil. Trans. **157.** 49. 1867; Phil. Mag. (4) **35.** 129. 185. 1868; Scient. Papers **2.** 26. — [4] O. E. MEYER, Die kinetische Theorie der Gase, p. 327. Breslau 1877; 2. Aufl. p. 266. 1899. — [5] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **66.** (II) 324. 1872; **86.** (II) 63. 1882; **88.** (II) 835. 1883; Vorlesungen über Gastheorie. Leipzig 1896. **1.** 93. 194 u. s. w.; Enzyklopädie d. math. Wiss. V. 1. Heft 4. p. 527. 533. 1907. — [6] P. G. TAIT, Edinb. Trans. **33.** 266. 1887. — [7] W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) **38.** 1. 1894. — [8] M. BRILLOUIN, Ann. chim. phys. (7) **18.** 433. 1899; **20.** 440. 1900. — [9] K. STANZEL, Wien. Ber. **110.** (IIa) 1038. 1901. — [10] M. THIESEN, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **4.** 348. 1902; **5.** 130. 1903. — [11] P. LANGEVIN, Ann. chim. phys. (8) **5.** 245. 1905. — [12] M. TÖPLER, WIED. Ann. **58.** 599. 1896. — [13] F. A. SCHULZE, Berl. Diss. 1897. — [14] AD. FICK, POGG. Ann. **94.** 59. 1855.

wenn man die Strömung als proportional dem Druck- oder Dichtigkeitsgefälle annimmt. Ebenso geht durch den oberen Querschnitt die Menge:

$$- Q\,dt \left[k \frac{\partial \varrho_1}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \varrho_1}{\partial x} \right) dx \right] \quad .$$

Es entsteht also in dem abgegrenzten Volumen ein Überschuß

$$Q\,dx \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \varrho_1}{\partial x} \right) dt \quad .$$

Dieser Überschuß kann aber auch ausgedrückt werden durch:

$$Q\,dx \frac{\partial \varrho_1}{\partial t} dt \quad .$$

Setzt man die beiden letzten Ausdrücke einander gleich, so erhält man:

(2) $$\frac{\partial \varrho_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \varrho_1}{\partial x} \right) \quad \text{oder} \quad \frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial p_1}{\partial x} \right) \quad .$$

Darf man k als konstant annehmen, so wird die Diffusionsgleichung:

(3) $$\frac{\partial \varrho_1}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \varrho_1}{\partial x^2} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial p_1}{\partial t} = k \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} \quad .$$

k heißt der Diffusionskoeffizient oder auch die Diffusionskonstante der beiden Gase gegeneinander, der, wenn Gleichung (3) gilt, nur von der Natur der Gase abhängt.

Nach (1) ist k definiert als die Gasmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt eines Gefäßes von der Querschnittseinheit hindurchgeht, wenn das Dichtigkeits- (oder Druck-) Gefälle eins (d. h. meist eine Druckdifferenz von 1 Atm.) für die Längeneinheit besteht.

Die Dimensionen von k sind, wie aus (3) abzulesen:

$$[k] = \frac{\text{Fläche}}{\text{Zeit}} \quad .$$

Ob k, was Gleichung (3) voraussetzt, konstant ist, oder ob eine Abhängigkeit der k von ϱ, d. h. von dem Mischungsverhältnisse, besteht und also Gleichung (2) den Diffusionsvorgang darstellt, muß der Versuch lehren. Es findet sich, daß, streng genommen, k mit ϱ veränderlich ist, doch zeigt sich diese Veränderlichkeit nur klein und k darf, wie wir es bis auf weiteres tun wollen, als in erster Näherung konstant angesehen werden.

Die Gleichung (3) hat MAXWELL[1] aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet und STEFAN[2] hat sie aus den Prinzipien der Hydrodynamik gefolgert, indem er die Voraussetzungen machte: 1. in jedem Gasgemenge wird jedes Gas so gedrückt, wie es selber drückt (DALTONsches Prinzip) und 2. in jedem Gemenge erfährt jedes einzelne Teilchen eines Gases, wenn es sich bewegt, von jedem anderen Gase einen Widerstand proportional der Dichte dieses Gases und der relativen Geschwindigkeit beider. Diese letzte unbewiesene Voraussetzung hat MAXWELL aus seiner zweiten kinetischen Theorie begründet unter der Annahme, daß die Moleküle Kraftzentren seien, die mit der fünften Potenz der Entfernung umgekehrt proportionalen Kräften aufeinander wirken; es ergibt sich dabei k als konstant.

STEFANS Betrachtungsweise ist kurz folgende: Bezeichnet Q den Querschnitt des Gefäßes, p_1 den Partialdruck des ersten Gases, ϱ_1, u_1 bezw. ϱ_2, u_2 die Dichte und Geschwindigkeit des ersten bezw. zweiten Gases, so ist die bewegende Kraft für das erste Gas $-Q\,dp_1$, und der Widerstand, der diesem

[1] J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) 35. 1868. — [2] J. STEFAN, l. c.

vom zweiten Gase entgegengesetzt wird, läßt sich, wenn A_{12} eine Konstante bezeichnet, schreiben $A_{12}\varrho_1\varrho_2(u_1-u_2)Q\,dx$, d. h. die Summe der auf die Teilchen des ersten Gases, welche im Volumen $Q\,dx$ enthalten sind, wirkenden bewegenden Kräfte ist: $-Q\,dp_1 - A_{12}\varrho_1\varrho_2(u_1-u_2)Q\,dx$. Bezeichnet ξ_1 die Beschleunigung der Masse $\varrho_1 Q\,dx$, folglich

$$\varrho_1\xi_1 = -\frac{\partial p_1}{\partial x} - A_{12}\varrho_1\varrho_2(u_1-u_2) \quad ,$$

oder da bei der Diffusion die Beschleunigung ξ_1 der einzelnen Elemente der Gase zu vernachlässigen:

(4) $$\frac{\partial p_1}{\partial x} + A_{12}\varrho_1\varrho_2(u_1-u_2) = 0 \quad ,$$

wozu noch die Gleichung der Kontinuität kommt:

(5) $$\frac{\partial\varrho_1}{\partial t} + \frac{\partial(\varrho_1 u_1)}{\partial x} = 0 \quad .$$

Führt man an Stelle der Dichten die Drucke ein und sei p_0 der Normaldruck (76 cm), T_0 die Normaltemperatur (0° C), bei denen die Dichten ϱ übergehen in δ_1 und δ_2, sei ferner T die Temperatur und $p = p_1 + p_2$ der Gesamtdruck der beiden Gase, folglich

$$\varrho_1 = \delta_1\frac{T_0 p_1}{T p_0} \quad , \qquad \varrho_2 = \delta_2\frac{T_0 p_2}{T p_0} \quad .$$

Setze

$$A_{12}\frac{\delta_1\delta_2 T_0^2}{p_0^2 T^2} = b_{12} \quad \text{und} \quad p_1 u_1 = q_1 \quad , \quad p_2 u_2 = q_2 \quad .$$

Dann werden die Gleichungen (4) und (5):

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} + b_{12}(p_2 q_1 - p_1 q_2) = 0 \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial p_1}{\partial t} + \frac{\partial q_1}{\partial x} = 0 \quad ,$$

und analog für das zweite Gas:

$$\frac{\partial p_2}{\partial x} + b_{12}(p_1 q_2 - p_2 q_1) = 0 \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial p_2}{\partial t} + \frac{\partial q_2}{\partial x} = 0 \quad .$$

Da p von t unabhängig, erhält man hieraus $q_1 + q_2 = 0$, folglich

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} + b_{12} p q_1 = 0 \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial p_2}{\partial x} + b_{12} p q_2 = 0 \quad ,$$

und folglich mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{b_{12}p}\cdot\frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} = k\frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}$$

und eine analoge Gleichung für das zweite Gas. Es ist somit der Diffusionskoeffizient

(6) $$k = \frac{p_0^2 T^2}{A_{12}\delta_1\delta_2 T_0^2}\cdot\frac{1}{p} \quad .$$

Danach ist k, solange p und T dieselben bleiben, konstant, während es T^2 direkt und p umgekehrt proportional ist. Auch die zweite MAXWELLsche Theorie[1] ergibt einen konstanten Wert von k, während O. E. MEYER[2] aus der kinetischen Gastheorie eine Abhängigkeit des k von dem Mischungsverhältnis findet.

[1] J. CL. MAXWELL, Phil. Mag. (4) **35**. 1868. — [2] O. E. MEYER, l. c.

b) Versuche zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

α) Diffusion von Gasen.

Die älteren Versuche von BERTHOLLET[1] und GRAHAM[2], die in große Ballons gefüllte Gase durch engere Röhren hindurchdiffundieren ließen, zeigten im wesentlichen nur, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten der Gase verschieden seien und auch GRAHAMS[3] Beobachtungen, bei denen, analog seinen Versuchen mit Flüssigkeiten, ein Zylinder in seinem unteren Teile mit einem schweren Gase gefüllt, darauf das leichtere geschichtet und wo dann von Zeit zu Zeit die obersten Schichten abgehoben und analysiert wurden, bleiben in ihrer Genauigkeit weit hinter denen LOSCHMIDTS zurück. Vollends die Beobachtungen von JUNGK[4] und HILDEBRANDSON[5] liefern nur qualitative Resultate.

LOSCHMIDT[6] unternahm seine Versuche in der Absicht, den Diffusionskoeffizienten k zu bestimmen und verfuhr in folgender Weise: Ein 97,5 cm langes und 2,6 cm im Durchmesser haltendes, vertikal gestelltes Glasrohr, war an seinen beiden Enden durch Spiegelglasplatten, in denen Glashähne saßen, geschlossen und in der Mitte durch einen Schieber aus dünnem Stahlblech in zwei Abteilungen geteilt. Die beiden Rohrhälften wurden mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt und dann der Schieber so gestellt, daß er die Kommunikation zwischen beiden vollkommen frei ließ. Nach gewisser Zeit schloß man die Rohrhälften wieder gegeneinander ab und analysierte darauf die Gasgemische in ihnen. Durch passende Umhüllungen des Apparats wurde möglichst für konstante Temperatur gesorgt. Es sind bei diesen Versuchen für das Gas 1 die Anfangsbedingungen:

$$\left.\begin{array}{l} p_1 = p \text{ von } x = 0 \quad \text{bis } x = a/2 \\ p_1 = 0 \quad \text{,, } \; x = a/2 \text{ ,, } \; x = a \end{array}\right\} \text{für } t = 0 \quad ,$$

und die Grenzbedingungen

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = 0 \text{ für } x = 0 \text{ und für } x = a \text{ und jedes } t \quad ,$$

wo p den Druck, unter dem beide Gase eingefüllt sind, und a die Länge des ganzen Glasrohres bedeutet. Die allgemeine, diesen Bedingungen genügende Lösung der Diffusionsgleichung ist:

$$p_1 = \frac{p}{2} + \sum_1^\infty{}_n \frac{1}{n} \sin\frac{n\pi}{2} e^{-kt\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2} \cos\frac{n\pi x}{a} \quad .$$

Berechnet man daraus die nach der Zeit t in der unteren bezw. oberen Rohrhälfte befindliche Menge des ersten Gases

$$M_u = Q\int_0^{a/2} p_1\,dx \qquad \text{und} \qquad M_0 = Q\int_{a/2}^{a} p_1\,dx \quad ,$$

wo Q der Querschnitt des Rohres, so wird:

$$\frac{M_u - M_0}{M_u + M_0} = \frac{8}{\pi^2}\left[e^{-\frac{\pi^2 k t}{a^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2 k t}{a^2}} + \frac{1}{25} e^{-\frac{25\pi^2 k t}{a^2}} + \dots\right] ,$$

woraus sich k findet.

---

[1] BERTHOLLET, l. c. — [2] TH. GRAHAM, l. c. — [3] TH. GRAHAM, Phil. Mag. (4) **26.** 433. 1864. — [4] C. G. JUNGK, POGG. Ann. **130.** 1. 1867. — [5] H. HILDEBRANDSON, CARLS Rep. **6.** 258. 1869. — [6] J. LOSCHMIDT, l. c.

Aus diesen Versuchen ergab sich, wie es Gleichung (6) verlangt, k umgekehrt dem Gesamtdruck p und direkt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur T. Ist also k_0 der auf 0° C, d. h. T_0 und 76 cm Druck bezogene Diffusionskoeffizient, so ist:

$$k = k_0 \frac{T^2}{T_0^2} \cdot \frac{76}{p} \qquad (7)$$

Auch eine Beziehung zwischen k und den Molekulargewichten der Gase schien zu bestehen, doch ließ sich diese nicht genau bestimmen.

LOSCHMIDTs Werte von k_0 gibt die nachstehende Tabelle:

	cm²/sec		cm²/sec
Kohlensäure–Stickoxydul	0,09831	Kohlenoxyd–Sauerstoff	0,18022
„ –Kohlenoxyd	0,14055	Schweflige Säure–Wasserstoff	0,48278
„ –Sauerstoff	0,14095	Kohlensäure–Wasserstoff	0,55585
„ –Luft	0,14231	Kohlenoxyd–Wasserstoff	0,64223
„ –Sumpfgas	0,15856	Sauerstoff–Wasserstoff	0,72167

Nach derselben Methode, bei der nur der Schieber durch einen Hahn ersetzt war, und nach einer anderen, von STEFAN bei Versuchen über die Verdampfung benutzten, Anordnung hat VON OBERMAYER[1] zahlreiche Beobachtungen angestellt. Die Anordnung von STEFAN bestand darin, daß über die Mündung des Glasrohrs, in dem das eine Gas enthalten war, fortwährend das andere Gas strömte und so stets dort die Dichtigkeit des ersteren auf null erhielt. Bei manchen Versuchen VON OBERMAYERs nach dieser Methode konnte das Diffusionsrohr noch durch einen Hahn in zwei Teile abgeteilt und beide für sich untersucht werden.

Die Lösung der Diffusionsgleichung für diese Versuchsanordnung ergibt sich aus den Bedingungen für $t = 0$:

$$p_1 = p \quad \text{für} \quad 0 < x < a ,$$

und für jedes t:

$$\frac{dp_1}{dx} = 0 \quad \text{für} \quad x = a \qquad \text{und} \qquad p_1 = 0 \quad \text{für} \quad x = 0$$

(wenn die x von der Mündung des Rohres nach abwärts gerechnet werden und a die Länge des Rohres ist) als:

$$p_1 = \frac{4p}{\pi} \sum_1^{\infty} {}_n \sin\frac{n\pi}{2} \cdot e^{-kt\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2} \cos\frac{n\pi x}{2a} ,$$

woraus die zur Zeit t noch in dem Rohre befindliche Gasmenge M folgt:

$$M = Q\int_0^a p_1\, dx = \frac{8aQp}{\pi^2} \sum_1^{\infty} {}_n \frac{\sin^2 n\pi/2}{n^2} e^{-kt\left(\frac{n\pi}{2}\right)^2} ,$$

wo Q der Querschnitt des Rohres, und hieraus findet sich k.

Bei diesen Untersuchungen ergaben kurze Versuchszeiten stets kleinere Diffusionskoeffizienten als man bei längerer Dauer erhielt, und ebenso erwiesen die k, aus dem unteren Teile der Diffusionsröhre berechnet, sich größer, als wenn man sie aus dem Gasinhalt des oberen Teiles bestimmte. Daraus schließt VON OBERMAYER: die Diffusion geht dort, wo die kleinen Dichtigkeitsgefälle herrschen, schneller und dort, wo die großen Gefälle vorkommen, langsamer vor sich als dies nach der Theorie zu erwarten wäre. Ferner gaben VON OBERMAYER

[1] A. VON OBERMAYER, l. c.

die Gase mit drei und mehratomigen Molekülen, in Wasserstoff diffundierend, größere derartige Abweichungen als die Gase mit zweiatomigen Molekülen, z. B. sind diese Abweichungen größer für: $H—CO_2$; $H—N_2O$; $H—CH_4$; $H—C_2H_4$; $H—C_2H_6$ als für H—O; H—CO; H—Luft.

Die so beobachteten Veränderungen von k sind freilich klein und steigen außer bei den drei und mehratomigen Molekülen fast nie über 4 % des Wertes von k, doch übertreffen sie durchaus die Versuchsfehler und finden sich bei beiden benutzten Methoden.

Seine bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Werte von k hat VON OBERMAYER auf 0° C und 76 cm Druck nach der Formel reduziert:

$$k_0 = k\left(\frac{T_0}{T}\right)^n \cdot \frac{p}{76} \quad .$$

Dabei ist der Temperaturkoeffizient n nicht durchweg, wie bei STEFAN, = 2 gesetzt, sondern nach eigenen Versuchen (s. später) benutzt VON OBERMAYER diese Zahl nur für die Kombinationen von Kohlensäure mit Luft, Sauerstoff und Stickoxydul, während er für alle anderen Gase $n = 1{,}75$ nimmt.

So erhält man folgende Tabelle:

Gase	$k_0 \frac{cm^2}{sec}$	Gase	$k_0 \frac{cm^2}{sec}$	Gase	$k_0 \frac{cm^2}{sec}$
CO_2-N_2O	0,092	CO_2-CH_4	0,147	H-CO_2	0,53
CO_2-C_2H_4	0,101	Luft-O	0,178	H-N_2O	0,53
CO-C_2H_4	0,117	N-O	0,179	H-CH_4	0,63
CO-CO_2	0,131	CO-O	0,187	H-Luft	0,64
Luft-CO_2	0,135	H-C_2H_6	0,46	H-CO	0,65
O-CO_2	0,136	H-C_2H_4	0,48	H-O	0,67

Diese Zahlen sind nur aus solchen Versuchen abgeleitet, die mindestens 40 Minuten gedauert haben und also größere Werte von k als die geben, welche man bei kurzer Versuchsdauer erhält.

Bei seinen Versuchen benutzte VON OBERMAYER als Diffusionsröhren Gewehrläufe aus Stahl, ihm folgte darin R. SCHMIDT[1], der in neuer Zeit nach der LOSCHMIDTschen Methode die Diffusion von Argon und Helium gegeneinander untersuchte. Die nach Schluß des Verbindungshahnes in den beiden Rohrhälften befindlichen Gemische von Argon und Helium konnten nicht durch chemische Analyse bestimmt werden, sondern die Dichte jedes Gemisches wurde durch feine Wägung gefunden und daraus der Prozentgehalt der Gase ermittelt. Ob auch bei diesen einatomigen Gasen k veränderlich ist, wurde dadurch geprüft, daß bei einer Anzahl von Versuchen, der die obere Hälfte des Apparats bildende Gewehrlauf durch einen Hahn in seiner Mitte in zwei abgeschlossene Hälften zerlegt werden konnte. Bestimmte man, nachdem die Diffusion eine Zeitlang gedauert, auch den Gasgehalt dieser beiden Hälften, so ergab sich eine Veränderlichkeit von k, es wird nämlich bei 15° C und 76 cm Druck für Argon-Helium:

$$k_{15} = 0{,}7057 \, \frac{cm^2}{sec} \text{ in der Mitte des ganzen Diffusionsrohres ,}$$

$$k_{15} = 0{,}6955 \, \frac{cm^2}{sec} \text{ in } ^3/_4 \text{ Höhe „ „ „}$$

Daß k nicht konstant, hat auch WAITZ[2] aus Beobachtungen gefolgert, die sich auf Luft—CO_2 beziehen und gestatten, den Diffusionsvorgang in verschiedenen

[1] R. SCHMIDT, Ann. d. Phys. 14. 801. 1904. — [2] K. WAITZ, l. c.

Querschnitten eines Gefäßes mit der Zeit zu verfolgen. Sein Apparat bestand aus einem starken, unten geschlossenen, oben mit einem abhebbaren Deckel versehenen Kasten von Eisenblech, der eine Tiefe und Länge von 50,8 cm und eine Breite von 7,1 cm hatte. An der breiten Außenseite desselben waren in den Abständen 10,0 cm, 20,1 cm und 35,2 cm von der Mündung drei rechteckige mit dem Kasten gleich lange Röhren angelötet. Neben diesen lagen in die schmalen Vertikalwände des Kastens eingeschnittene viereckige Fenster, die zusammen mit den benachbarten Röhrenmündungen durch planparallele Gläser verschlossen wurden. Der Kasten wurde mit CO_2 gefüllt und durch ein Paar gegenüberliegender Fenster das eine Strahlenbündel eines JAMINschen Interferentialrefraktors geschickt, während das andere Bündel durch die anliegende Röhre ging. Durch die nach Abheben des Deckels im Kasten stattfindende Diffusion von Luft gegen CO_2 erhielten die durch den Kasten gehenden Strahlen Phasenänderungen, welche ein Wandern der mit einem Fernrohr beobachteten Interferenzstreifen bewirkten. Aus dieser Bewegung ließ sich auf die Zusammensetzung des Gasgemisches an der betreffenden Stelle im Kasten schließen und sich der Diffusionskoeffizient bestimmen. Es ergab sich derselbe nach unserer, ein konstantes k voraussetzenden Gleichung (3) berechnet als verschieden für die drei untersuchten Querschnitte und auch in jedem einzelnen Querschnitt näherte sich k erst allmählich einem konstanten Grenzwert. Diese Grenzwerte für den obersten und untersten Querschnitt unterscheiden sich etwa um 4 %. Aus diesen Versuchen hat HAUSMANINGER[1] k genähert ausgerechnet unter der Annahme, daß nicht Gleichung (3) sondern (2) den Diffusionsvorgang darstelle und fand danach, daß k für Luft–Kohlensäure wahrscheinlich wirklich nicht konstant sei.

Eine andere Methode, um die Gasdiffusion zu untersuchen, hat M. TÖPLER[2] vorgeschlagen. Er benutzt die von A. TÖPLER und R. HENNIG[3] zuerst verwendete Drucklibelle, um die Diffusion eines Gases aus einem offenen Rohre in die freie Luft zu untersuchen. Bei diesem Vorgang änderte sich das Gewicht des Gases in dem Rohre, was der Stand der Libelle anzeigt.

Die Diffusion von Wasserstoff gegen andere Gase (z. B. Luft) in einem Apparat wie dem LOSCHMIDTS an verschiedenen Stellen des Rohres, kann man nach F. A. SCHULZE[4] vermittelst Absorption des Wasserstoffes durch Palladiumschwarz verfolgen. Im Moment der Absorption an der Stelle, wo das Palladium sich befindet, nimmt der Gesamtdruck ab und das wird an einem empfindlichen Manometer beobachtet. Der unbekannte absolute Wert des sehr kleinen Partialdrucks des Wasserstoffes, der zur Absorption nötig ist, muß durch Kombination von zwei Beobachtungen eliminiert werden. Die Zahl, die SCHULZE so für k findet, stimmt mit der nach anderen Methoden gewonnenen leidlich überein.

Über die Diffusion eines Gemenges von 3 Gasen haben WRETSCHKO[5] und BENIGAR[6] mit LOSCHMIDTS Apparat Versuche angestellt, um die Theorie von STEFAN[7] zu prüfen. Dieser erhält für drei Gase analog der früheren Entwickelung für zwei Gase, die Gleichung:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} + A_{12}\,\varrho_1\,\varrho_2\,(u_1 - u_2) + A_{13}\,\varrho_1\,\varrho_3\,(u_1 - u_3) = 0 \quad ,$$

für das erste Gas und eben solche Gleichungen für die beiden anderen, wo die Zeichen die frühere Bedeutung haben. Daraus folgt wieder:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = b_{12}\,(p_1 q_2 - p_2 q_1) + b_{13}\,(p_1 q_3 - p_3 q_1) \quad ,$$

wozu die Kontinuitätsgleichung $\partial p_1/\partial t + \partial q_1/\partial x = 0$ kommt.

[1] V. HAUSMANINGER, Wien. Ber. 86. 1074. 1882. — [2] M. TÖPLER, l. c. — [3] A. TÖPLER und R. HENNIG, WIED. Ann. 34. 790. 1888. — [4] F. A. SCHULZE, l. c. — [5] A. WRETSCHKO, Wien. Ber. 62. (II) 575. 1870. — [6] J. BENIGAR, Wien. Ber. 62. (II) 687. 1870. — [7] J. STEFAN, Wien. Ber. 63. (II) 63. 1871.

Unter der Voraussetzung, daß das dritte (beigemengte) Gas gleichförmig verteilt, d. h. $q_3 = 0$ oder $p_3 = \text{const}$ sei, erhält man

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{b_{12} p - (b_{12} - b_{13}) p_3} \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} = k' \frac{\partial^2 p_1}{\partial x}$$

und

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = \frac{1}{b_{12} p - (b_{12} - b_{13}) p_3} \frac{\partial^2 p_2}{\partial x^2} = k'' \frac{\partial^2 p_2}{\partial x^2} \quad ,$$

wo p der konstante Gesamtdruck der drei Gase ist, unter dem die Diffusion erfolgt.

Aus diesen Gleichungen ergeben sich nachstehende Sätze für die Gase A und B, denen das Gas C beigemengt ist: Ist C eines der Gase A und B, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit von A und B nicht geändert. Das Gas C vergrößert oder verkleinert die Diffusionsgeschwindigkeit für jedes der beiden Gase A und B, je nachdem sein spezifisches Gewicht unter oder über dem des anderen der beiden Gase liegt. Das Gas C wird bei dieser Diffusion auf die Seite des spezifisch leichteren getrieben.

Bei Ableitung dieser Sätze ist von der Beziehung Gebrauch gemacht, daß die Diffusionskoeffizienten sich ungefähr umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase verhalten. Ferner ist die Annahme benutzt, daß $q_3 = 0$ sei, was nicht richtig ist, wie die Sätze selbst schon zeigen. Trotzdem jedoch sind diese Resultate STEFANs durch die Beobachtungen von WRETSCHKO und BENIGAR im ganzen bestätigt worden. STEFAN hat seine Theorie aber noch genauer geprüft, indem er eine approximative Integration der Grundgleichungen vornahm und dann die Gasmengen berechnete, welche in den beiden Rohrhälften nach der Zeit t vorhanden sind. Die Rechnungsergebnisse stimmen gut mit den Beobachtungen WRETSCHKOs und BENIGARs überein.

β) Diffusion von Dämpfen.

STEFAN[1] hat nachgewiesen, daß die Geschwindigkeit der Verdampfung einer Flüssigkeit in eine Gasatmosphäre (Luft, Wasserstoff) von der Natur des Gases abhängt, und daß dieser Prozeß sich nach der Theorie der Diffusion entwickeln läßt. Zu dem Zwecke stellte STEFAN Versuche über die Verdampfung einer Flüssigkeit aus einem engen, mit Teilung versehenen Röhrchen in die freie Atmosphäre, oder in einen gleichmäßigen, über das Röhrchen geleiteten Gasstrom an. Er beobachtete dabei die Zeiten, in denen die Flüssigkeitsoberfläche eine gemessene Strecke im Röhrchen sank, diese Zeiten sind bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Dampfes in das strömende Gas.

Ausgehend von seinen früher angeführten Voraussetzungen und Entwickelungen und bei Benutzung derselben Zeichen, erhielt STEFAN unter der Annahme, daß ein stationärer Zustand in der Verdampfung eingetreten sei und das Niveau der Flüssigkeit stets auf derselben Höhe gehalten werde; die Ausgangsgleichung[2];

$$\frac{dp_1}{dx} + A_{12}\, \varrho_2\, \varrho_2\, u_1 = 0 \quad , \qquad \text{da} \quad u_2 = 0 \quad . \tag{8}$$

Nimmt man den Querschnitt des Röhrchens $= 1$ an, führt wieder die Drucke p statt der Dichten ϱ ein und bedenkt, daß $u_1\, \varrho_1$ die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt gehende Dampfmenge ist, deren Volumen, unter dem herrschenden Gesamtdrucke p und der Temperatur T, v_1 heiße, so wird Gleichung (8)

[1] J. STEFAN, Wien. Ber. **68.** (II) 385. 1873; **98.** (II) 1418. 1889; WIED. Ann. **41.** 723. 1890. — [2] Eine strengere, als die hier angedeutete, Theorie findet sich in der Abhandlung von 1889.

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{A_{12}\,\delta_1\,\delta_2\,T_0^2}{p_0^2\,T^2}\,p\,p_2\,v_1 = 0 \quad ,$$

und setzt man wieder

$$k = \frac{p_0^2\,T^2}{A_{12}\,\delta_1\,\delta_2\,T_0^2} \cdot \frac{1}{p} \quad ,$$

so bedeutet, wie früher, k den Diffusionskoeffizienten und man hat einfach

$$k\,\frac{dp_1}{dx} + p_2\,v_1 = 0 \quad ,$$

da $p_2 = p - p_1$, folglich

$$v_1 = -k\,\frac{1}{p - p_1}\,\frac{dp_1}{dx} \qquad \text{oder} \qquad v_1 = k\,\frac{d[\log(p - p_1)]}{dx} \quad .$$

Hat der Partialdruck des Dampfes an der Flüssigkeitsoberfläche den Wert p_1', am oberen offenen Ende der Röhre den Wert p_1'' und ist h der Abstand des Niveaus der Flüssigkeit vom oberen Rohrende, so wird:

$$v_1 = \frac{k}{h}\log\left\{\frac{p - p_1''}{p - p_1'}\right\} \quad .$$

Bei den Versuchen kann $p_1'' = 0$ gesetzt werden und p_1 (kurz statt p_1' geschrieben) gibt den Maximaldruck des gesättigten Dampfes bei der Versuchstemperatur, also:

$$v_1 = \frac{k}{h}\log\frac{p}{p - p_1} \quad . \tag{9}$$

Der in der Zeit dt entwickelten Dampfmenge entspricht die Senkung dh das Flüssigkeitsniveaus im Röhrchen. Ist δ die Dichte des Dampfes bei der Beobachtungstemperatur T und dem Drucke p und s_1 die Dichte der Flüssigkeit bei T, so wird

$$\delta \cdot v_1 \cdot dt = s_1 \cdot dh \quad .$$

Setzt man hier den Wert von v_1 ein und bezeichnet mit h_0 bezw. h_1 die Tiefe des Niveaus der Flüssigkeit unter der Mündung des Röhrchens zur Zeit t_0 bezw. t_1, mit δ_1 (wie bisher) die Dichte des Dampfes bei 0^0 C und 76 cm Druck, so erhält man als Diffusionskoeffizient bei 76 cm Druck und der Versuchstemperatur T:

$$k = \frac{(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}{2} \cdot \frac{s_1}{\delta_1} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1}{(t_1 - t_0)\,[\log p - \log(p - p_1)]} \quad . \tag{10}$$

STEFAN fand so für:

Äther–Luft	$k = 0{,}0844$	$\frac{cm^2}{sec}$ bei 19^0 C
Schwefelkohlenstoff–Luft .	$k = 0{,}1053$	$\frac{cm^2}{sec}$ bei 16^0 C .

Für Äther–Wasserstoff war bei $19{,}2^0$ C k etwa 3,7 mal so groß als für Äther–Luft.

Nach Formel (10) hat auch WINKELMANN[1] seine zahlreichen Beobachtungen des k berechnet. Seinen Apparat zeigt Figur 456.

ab ist ein Glasrohr von 20 mm Durchmesser und 200 mm Höhe, das unten in ein enges Röhrchen *bc* (6 mm Durchmesser, 90 mm Höhe) ausläuft. In das letztere wird ein unten geschlossenes, mit Millimeterteilung versehenes Röhrchen gebracht, das die zu verdampfende Flüssigkeit enthält. Das obere Ende dieses Röhrchens ragt etwas über die untere Mündung der Röhre *fh* hinaus, die durch einen Kork im Rohre *ab* befestigt ist. Das Gas in dem die Verdampfung vor sich gehen soll, wird durch *fh* ein und durch *l* abgeführt. Das Ganze konnte

[1] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **22.** 1 u. 152. 1884; **23.** 203. 1884; **26.** 105. 1885; **33.** 445. 1888; **36.** 93. 1889.

in ein Wasserbad gesetzt, dessen Temperatur das enge Röhrchen *bc* mit der Flüssigkeit schnell annahm, und so bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden.

Bei einigen der untersuchten Dämpfe, besonders bei Wasser, machte sich ein Einfluß der Tiefe *h* des Flüssigkeitsniveaus auf den Wert von *k* geltend, so daß *k* mit zunehmender Tiefe sich einem größten Grenzwert näherte. In den Tabellen sind für Wasser diese Grenzwerte angegeben. Über die Quellen, woher die anderen nach Gleichung (10) zur Berechnung von *k* nötigen Größen genommen sind, muß auf die Abhandlungen verwiesen werden.



Figur 456.

Um die Diffusionskoeffizienten untereinander vergleichbar zu machen, sind sie alle auf 0° C reduziert unter der Voraussetzung, daß die Gleichung (6) der STEFANschen Theorie gültig, d. h. *k* proportional T^2 sei, dabei sind z. B. die Beobachtungen mit Wasserdampf meist bei den zwei Temperaturen 92,4° und 49,5° C ausgeführt, so daß die nötige Temperaturkorrektion groß ist.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung von WINKELMANNs Resultaten; die Überschriften der drei Kolumnen geben die Gase, in die die links stehenden Flüssigkeiten verdampfen:

Diffusionskoeffizienten (in cm²/sec) der Dämpfe bei 0° C und 760 mm Druck.

		Wasserstoff	Luft	Kohlensäure
Wasserdampf		0,687	0,198	0,131
Äther		0,296	0,0775	0,0552
Schwefelkohlenstoff		0,369	0,0883	0,0629
Benzol		0,294	0,0751	0,0527
Alkohole	Methyl	0,5001	0,1325	0,0880
	Äthyl	0,3806	0,0994	0,0693
	Propyl	0,3153	0,0803	0,0577
	Isobutyl	0,2771	0,0688	0,0483
	Normal-Butyl	0,2716	0,0681	0,0476
	Gärungs-Amyl	0,2340	0,0585	0,0419
	Normal-Amyl	0,2351	0,0589	0,0422
	Normal-Hexyl	0,1998	0,0499	0,0351
Ameisensäure		0,5131	0,1315	0,0879
Essigsäure		0,4040	0,1061	0,0713
Propionsäure		0,3315	0,0854	0,0593
Buttersäure		0,2639	0,0660	0,0476
Isobuttersäure		0,2713	0,0704	0,0472
Isovaleriansäure		0,2118	0,0555	0,0375
Ester	Ameisensäure-Äthyl	0,3238	0,0834	0,0547
	„ -Propyl	0,2810	0,0713	0,0490
	Essigsäure-Methyl	0,3357	0,0852	0,0572
	„ -Äthyl	0,2727	0,0709	0,0187
	„ -Isobutyl	0,2237	0,0552	0,0400
	Propionsäure-Methyl	0,2949	0,0745	0,0528
	„ -Äthyl	0,2373	0,0630	0,0450
	„ -Propyl	0,2121	0,0554	0,0396
	„ -Isobutyl	0,1998	0,0506	0,0365
	„ -Amyl	0,1796	0,0442	0,0319
	Buttersäure-Methyl	0,2422	0,0640	0,0438
	„ -Äthyl	0,2238	0,0573	0,0406
	„ -Propyl	0,2059	0,0523	0,0364
	„ -Isobutyl	0,1850	0,0474	0,0332
	Isobuttersäure-Methyl	0,2567	0,0641	0,0450
	„ -Äthyl	0,2312	0,0592	0,0419
	„ -Propyl	0,2120	0,0539	0,0388
	„ -Isobutyl	0,1889	0,0468	0,0366
	„ -Amyl	0,1724	0,0426	0,0305
	Valeriansäure-Äthyl	0,2050	0,0505	0,0366
	„ -Propyl	0,1891	0,0466	0,0341
	„ -Isobutyl	0,1694	0,0423	0,0308

Bildet man für die Ester der Tabelle die Produkte aus dem Diffusionskoeffizienten (in Luft) und der Dampfdichte, so liegen deren Werte zwischen 0,216 und 0,248, d. h. sind also näherungsweise konstant. Wäre das Produkt völlig konstant, so hätte man das Resultat: Es diffundiert unter gleichen Umständen (gleicher Temperatur und gleichem Druckgefälle) in der gleichen Zeit die gleiche Gewichtsmenge der verschiedenen Dämpfe.

Weitere Bestimmungen von k nach der Methode der Verdampfung unter Benutzung der STEFANschen Formel hat GUGLIELMO[1] gemacht und ähnliche Werte wie WINKELMANN für k bei der Verdampfung von Wasser in Wasserstoff oder Luft oder Kohlensäure gewonnen.

Auch GRIBOJEDOFF[2] hat bei verschiedenen Temperaturen und Drucken k für Äthyläther, Benzol, Methylformiat, Methylacetat, Methylpropionat durch Verdampfung dieser Flüssigkeiten bestimmt.

c) Einfluß der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten.

Schon LOSCHMIDT fand durch seine Versuche, daß die Diffusionskoeffizienten nicht wie es die STEFANsche Theorie (und auch die zweite Theorie von MAXWELL) verlangte dem Quadrat der absoluten Temperatur (T^2) proportional sind. Genauere Versuche in einem größeren Temperaturintervall hat über den Einfluß der Temperatur VON OBERMAYER[3] angestellt, indem er seinen Apparat einmal bei Zimmertemperatur (8—13° C) hielt, das andere Mal in schmelzendes Paraffin (61,5° C) tauchte. Er fand so in der Formel

$$k = k_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \frac{76}{p}$$

den Wert von n für Kombinationen:

	n		n
Kohlensäure–Stickoxydul . .	2,050	Sauerstoff–Stickstoff	1,792
„ –Luft	1,968	„ –Kohlenoxyd . . .	1,785
„ –Wasserstoff . .	1,742	„ –Wasserstoff . . .	1,755

Hieraus schloß VON OBERMAYER, daß n für die sogenannten permanenten Gase ungefähr 1,75, für die anderen Gase etwa 2 sei; danach ist in der Tabelle (p. 1421) die Reduktion der k auf 0° C vorgenommen. Bei späteren Versuchen[4] ergab sich für CO_2–Luft $n = 1,86$.

Für den Diffusionskoeffizienten des Wasserdampfes in H, Luft und CO_2 hat WINKELMANN[5] das n bestimmt, indem er für diese Kombinationen sowohl bei Temperaturen zwischen 16° und 23° C als bei 99—100° C Verdampfungsversuche nach der oben beschriebenen Methode machte. Um die Schnelligkeit der Verdampfung bei den hohen Temperaturen zu vermeiden, die eine Fehlerquelle bilden konnte, geschah diese Verdampfung unter höherem Drucke (150 bis 165 cm). Es fand sich so für:

	n	$k_0 \frac{cm^2}{sec}$
Wasserdampf–Wasserstoff . .	1,712	0,7516
„ –Luft	1,774	0,2162
„ –Kohlensäure . .	1,972	0,1387

[1] G. GUGLIELMO, Atti della R. Acc. della Sc. di Torino 17. 1881; 18. 1882; auch Beibl. 6. 475. 1882; 8. 20. 1884. — [2] S. GRIBOJEDOFF, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 25. (I) 36. 1893; auch Beibl. 17. 725. 1893. — [3] A. VON OBERMAYER, Wien. Ber. 81. (II) 1102. 1880. — [4] A. VON OBERMAYER, Wien. Ber. 87. (II) 207. 1883. — [5] A. WINKELMANN, WIED. Ann. 36. 93. 1889.

Benutzt man diese Werte von n zur Reduktion der bei anderen Temperaturen beobachteten Diffusionskoeffizienten auf 0^{0} C, so sind statt der in der früheren Tabelle angeführten Werte jetzt die in der letzten Kolumne gegebenen Zahlen für k_0 zu setzen.

Die Versuche geben nach dem bisher Gesagten für die Abhängigkeit der k von der Temperatur also weder eine Übereinstimmung mit der Theorie von STEFAN und der zweiten kinetischen Theorie von MAXWELL, die k proportional T^2 verlangen, noch mit der Theorie, wonach die Molekeln beim Zusammenstoß wie elastische Kugeln angesehen werden dürfen und k proportional $T^{3/2}$ sein soll.

d) Vergleich der Beobachtungen mit der Theorie; Veränderlichkeit von k.

Alle kinetischen Theorien verlangen, wie auch die STEFANsche Formel (6), daß der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional dem Gesamtdrucke p sei, das wird durch die Versuche völlig bestätigt. Ebenso haben die Beobachtungen von WINKELMANN[1] den Zusammenhang zwischen k und dem äußerem Drucke p, den STEFAN aus seiner Theorie der Verdampfung in Formel (9) abgeleitet hat, als für das benutzte Druckintervall richtig ergeben. Bei diesen Versuchen verdampfte Wasser in Luft unter dem äußeren Drucke von etwa 74 cm bezw. 5—6 cm, der aufsteigende Dampf wurde durch konzentrierte Schwefelsäure absorbiert.

Einen Vergleich der aus LOSCHMIDTs Versuchen gewonnenen Werte von k mit anderen aus der kinetischen Theorie der elastischen Kugeln abgeleiteten Daten hat MAXWELL vorgenommen. MAXWELL[2] entwickelt für den Diffusionskoeffizienten die Formel:

$$k = \frac{1}{2\sqrt{6\pi}} \cdot \frac{u}{N} \sqrt{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \cdot \frac{1}{s_{12}^2} \;,$$

wo s_{12} den Abstand zwischen den Zentren der zwei Molekeln beim Zusammenstoß bezeichnet, u ist die Geschwindigkeit eines H-Molekels bei 0^{0}, die sich ergibt, wenn man den Mittelwert von u^2 berechnet, und N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit und im Normalzustand. Die Größe

$$\frac{1}{2\sqrt{6\pi}} \cdot \frac{u}{N} = a^2$$

ist für alle Gase dieselbe, und setzt man

$$\varsigma_{12}^2 = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \;,$$

so kann diese aus LOSCHMIDTs Versuchen gefunden werden. Es ist ferner $s_{12} = a\varsigma_{12}$. Sind d_1 und d_2 die Durchmesser der zwei Molekeln, d. h. $s_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$ und setzt man $d = a d'$, folglich $\varsigma_{12} = \frac{1}{2}(d_1' + d_2')$. MAXWELL vergleicht nun die Werte von $\frac{1}{2}(d_1' + d_2')$ mit den von LOSCHMIDT beobachteten von

$$\sqrt{\frac{1}{k}\sqrt{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}}$$

und findet eine gute Übereinstimmung.

Während die Theorie STEFANs und die zweite MAXWELLsche Theorie, nach der die Molekeln umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung aufeinander wirken sollten, einen konstanten Wert von k verlangen, schloß O. E. MEYER aus der kinetischen Theorie, daß k variabel sei. Die Beobachtungen ergaben

[1] A. WINKELMANN, WIED. Ann. 33. 445. 1888. — [2] J. CL. MAXWELL, Nature 1873. p. 298; Scient. Papers 2. 343.

aber übereinstimmend, daß k variabel ist; somit verlangen die erst genannnte Theorien eine Korrektion und es bleibt nur die Formel von O. E. Meyer zum direkten Vergleich übrig.

Eine solche Prüfung hat Winkelmann nach seinen Versuchen mit der von O. E. Meyer abgeleiteten Beziehung vorgenommen, nach der:

$$k = \frac{\pi}{8N}\left(\frac{N_2 u_1^2}{C_1} + \frac{N_1 u_2^2}{C_2}\right)$$

ist, wo N_1 bezw. N_2 die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Teilchen des ersten bezw. zweiten Gases bedeutet und $N = N_1 + N_2$ ist. u_1 und u_2 sind die molekülaren Geschwindigkeiten der beiden Gase und C_1 bezw. C_2 die Zahl der Zusammenstöße, die ein Molekel des ersten bezw. zweiten Gases erfährt. Durch Einführung der Molekulargewichte m_1, m_2 und der mittleren Weglängen l_1, l_2 kann man dieser Formel die Gestalt geben:

$$k = \frac{\pi}{8} u \sqrt{m}\left[\frac{1}{m_1\left(\frac{N_1}{N_2}\frac{1}{l_1\sqrt{m_1}} + B\right)} + \frac{1}{m_2\left(\frac{N_2}{N_1}\frac{1}{l_2\sqrt{m_2}} + B\right)}\right],$$

wo

$$B = \frac{1}{4\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} .$$

Danach hängt k von dem Mischungsverhältnis N_1/N_2 der beiden Gase ab und variiert mit diesem. Bezeichnen k_{12} bezw. k_{12}' die Werte von k für zwei verschiedene Größen von N_1/N_2 und haben k_{13} bezw. k_{13}' analoge Bedeutung, so lassen sich aus Winkelmanns Versuchen bei zwei Temperaturen die Verhältnisse k_{12}/k_{13} und k_{12}'/k_{13}' bestimmen und mit der Theorie vergleichen. Diffundiert nämlich z. B. Wasserdampf einmal in H, das andere Mal in CO_2 unter gleichen Umständen und sind a_{12} bezw. a_{13} die in der Zeiteinheit bei der Diffusion in H bezw. CO_2 durch den Querschnitt der Röhre tretenden Dampfmengen, so darf man setzen: $a_{12} = k_{12} f(p, p_1)$ und $a_{13} = k_{13} f(p, p_1)$, wo p bezw. p_1 der Gesamtdruck von Gas und Dampf bezw. der Maximaldruck des Dampfes ist. Man hat daher

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = \frac{a_{12}}{a_{13}} .$$

In gleicher Weise läßt sich das Verhältnis k_{12}'/k_{13}' für den Maximaldruck p_1' des Dampfes bestimmen und so eine Prüfung der Theorie durch die Beobachtung ohne Kenntnis der Funktion f anstellen. Die Größen a_{12} u. s. w. sind proportional mit den (vgl. 10) direkt durch den Versuch gegebenen $t_1 - t_0 / \frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$ und das Verhältnis N_1/N_2 ist genähert $= \frac{p_1/2}{p - p_1/2}$. Die zum Vergleich benutzten Versuche bezogen sich auf die Temperaturen 92,4° bezw. 49,5° für die $N_1/N_2 = 288/442$ bezw. $= 44{,}8/685{,}2$ waren, wenn

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = \frac{\text{Diffusionskoeffizient von } H_2O\text{-Dampf–H}}{\text{Diffusionskoeffizient von } H_2O\text{-Dampf–}CO_2},$$

oder benutzte k_{12}/k_{14} zum Vergleich, wo das Gas 4 Luft war. Diese Prüfung ergab einen großen Unterschied zwischen Theorie und Beobachtung, so daß die Formel von O. E. Meyer die Beobachtungen nicht darzustellen imstande war.

Auch R. Schmidt fand bei seinen früher angeführten Beobachtungen über die Diffusion von Argon gegen Helium eine viel kleinere Veränderlichkeit des k

als die Theorie von O. E. MEYER oder deren von C. GROSS[1] versuchte Modifiaktion verlangte.

Eine bessere, wenn auch nicht befriedigende Übereinstimmung mit seinen Versuchen lieferte WINKELMANN die STEFANsche Theorie, wo der dort eingeführte Widerstand A_{12}, den ein Gas der Diffusion eines anderen entgegensetzt, als die Bewegungsgröße aufzufassen ist, die das eine Gas an das andere abgibt. STEFAN nimmt mit CLAUSIUS und der ersten MAXWELLschen Theorie an, daß die Molekeln nur beim Zusammenstoße und zwar wie elastische Kugeln aufeinander wirken und findet so

$$A_{12} = \frac{4\pi s^2}{3} \frac{\sqrt{u_1^2 + u_2^2}}{m_1 + m_2} \quad ,$$

wo s = Summe der Kugelradien der Molekeln der ersten und zweiten Art. Danach würde sich der Temperaturkoeffizient zu $^3/_2$ ergeben. Betrachtet man das Gas bei Normaldruck und Normaltemperatur, so wird

$$k = \frac{3\pi\sqrt{2}}{8} \frac{\sqrt{m_1 + m_2}}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{u\sqrt{m}}{\left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}}\right)^2} \quad ,$$

wo u und m sich auf ein drittes Normalgas, z. B. Wasserstoff, beziehen.

Aus allem Angeführten geht hervor, daß der Diffusionskoeffizient zwar veränderlich mit dem Mischungsverhältnis ist, daß aber diese Veränderlichkeit wohl nur gering sein wird, da seine Berechnung, unter der Voraussetzung, er sei konstant, nicht allzu weit von der Beobachtung abliegende Werte ergibt.

Über eine Fortbildung der Theorien sind die in der Einleitung angeführten Abhandlungen zu vergleichen.

Aus der Literatur seien noch angeführt:

J. MOUTIER, Sur la diffusion des gas. Bull. de la soc. phil. (7) **5.** 136. 1881. — A. WINKELMANN, Ein Vorlesungsversuch über Gasdiffusion. WIED. Ann. **27.** 479. 1886. — C. CHRISTIANSEN, Atmolytische Strömung der Gase. WIED. Ann. **41.** 565. 1890. — W. C. RÖNTGEN, Einige Vorlesungsversuche: 2. Diffusionswage. WIED. Ann. **40.** 110. 1890. — H. BILTZ, Einige Vorlesungsversuche die Diffusion der Gase betreffend. Ztschr. f. phys. Chem. **9.** 152. 1892. — S. H. BURBURY, On the diffusion of gases. Phil. Mag. (5) **24.** 471. 1887; On some problems in the kinetik theory of gases. Ibid. **30.** 298. 1890.

2. Diffusion durch Öffnungen in dünner Wand.

Dies Problem ist von H. T. BROWN[2] in botanischem Interesse zur Erklärung der Aufnahme der Kohlensäure in der Atmosphäre durch die Blätter der Pflanzen in Angriff genommen worden und hat zu dem Resultat geführt, daß, wenn ein stationärer Zustand eingetreten ist, die diffundierende Menge eines Gases nicht der Größe der Öffnung, durch die das Gas hindurchgeht, sondern dem Durchmesser der Öffnung proportional ist.

Das Gesetz wurde u. a. durch folgende Versuche bestätigt. Eine Anzahl von gleichen Flaschen wurden alle in gleicher Weise zum Teil mit Natronlauge gefüllt, die Öffnung der Flaschen durch dünne Metall- oder besser Zelluloidscheiben mit verschieden großen kreisförmigen Öffnungen verschlossen und nach längerer Zeit die von der Flüssigkeit aus der Luft absorbierte Kohlensäuremenge bestimmt. So erhielt BROWN z. B. die Tabelle:

---

[1] C. GROSS, WIED. Ann. **40.** 424. 1890. — [2] H. T. BROWN, Chem. News **82.** 161. 1900. — H. T. BROWN u. F. ESCOMBE, Phil. Trans. **193.** (B) 223. 1900. — H. T. BROWN, Nature **64.** 171 u. 193. 1901.

Durchmesser der Öffnung	Verhältnis des Flächeninhalts der Öffnungen	Verhältnis der Öffnungs-durchmesser	Verhältnis der diffundierten CO_2	CO_2 diffundiert in der Stunde	CO_2 diffundiert in der Stunde pro Quadratzentimeter
22,7 mm	1,00	1,00	1,00	0,2380 ccm	0,0588 ccm
6,03	0,07	0,26	0,26	0,0625	0,2186
3,23	0,023	0,14	0,16	0,0398	0,4855
2,11	0,008	0,093	0,10	0,0260	0,8258

Dasselbe Gesetz ergab sich, wenn die Natronlauge durch konzentrierte Schwefelsäure ersetzt wurde, für die Diffusion des Wasserdampfes aus der Luft.

Bei größerer Öffnung wird der stationäre Vorgang leicht durch Ungleichmäßigkeiten der Temperatur oder Luftbewegung gestört.

Die Ursache dieser Erscheinung ist, daß bei stationärem Zustand die CO_2 durch die Luft sich nach der Öffnung hin in Strömungslinien bewegt, die konvergieren. Betrachtet man einen Vertikalschnitt durch den Mittelpunkt der Öffnung, so sind die Strömungslinien Hyperbeln, deren Mittelpunkt im Zentrum und deren Brennpunkte im Rande der Öffnung liegen, und die Linien gleicher Dichten Ellipsen. Diese Linien stimmen überein mit den Kraftlinien bezw. Linien konstanten Potentials, die eine mit Elektrizität geladene leitende Scheibe an Stelle der Öffnung gesetzt im isolierenden Luftraum erzeugen würde. Aus dieser Analogie lassen sich auch leicht die Fälle beurteilen, bei denen nicht eine, sondern mehrere kreisförmige Öffnungen vorhanden sind.

Liegen die kleinen Öffnungen nahe beieinander, so beeinflussen sich die zu den einzelnen führenden Strömungslinien, wie es die Kraftlinien bei nebeneinander liegenden gleichnamig elektrisch geladenen Platten tun. Für eine gegebene Scheibe läßt sich nun eine Anordnung der Öffnungen von bestimmtem Durchmesser finden, bei der die Diffusion durch die Löcher ein Maximum ist. Diese Anordnung soll nach Brown bei den freien Öffnungen in der Epidermis der Pflanzenblätter erreicht sein.

Dieselben Gesetze gelten für Salzlösungen, die z. B. durch enge Öffnungen in einer sie trennenden horizontalen Zelluloidwand ineinander diffundieren, und ähnliche Verhältnisse.

Endlich besteht eine vollkommene Analogie zwischen den angeführten Diffusionserscheinungen und der Theorie der Verdampfung wie sie schon von Stefan[1] entwickelt wurde und deren Grundgleichung wir unter (8) des ersten Kapitels angeführt haben. Denkt man sich aus einem kreisförmigen Gefäße Wasser verdampfen in eine Atmosphäre, die keinen oder nur Dampf von geringerer Spannung enthält, als der Temperatur des Wassers im Gefäß entspricht, so sind die Strömungslinien des entwickelten Dampfes und die Flächen gleicher Dichtigkeit dieselben wie in dem angeführten Diffusionsproblem. Stefan hat auch schon von der Analogie zwischen den stationären Verdampfungserscheinungen und denen der Elektrostatik (und Wärmeleitung) Gebrauch gemacht. Er fand[2] so die Menge Dampf (M), die in der Zeiteinheit aus einem kreisförmigen Becken vom Radius a in die Atmosphäre übergeht. Bedeutet p den Gesamtdruck (Druck der trockenen Luft und Druck des Wasserdampfes), der überall konstant sei, p_1 den Druck des Dampfes an der Wasseroberfläche, p_1' den Druck des Dampfes sehr weit entfernt von dem Verdampfungsgefäß und k den Diffusionskoeffizient von Wasserdampf gegen Luft, so ist:

$$M = 4\,a\,k \log \frac{p - p_1'}{p - p_1}$$

[1] J. Stefan, Wien. Ber. 83. (II) 943. 1881. — [2] J. Stefan, l. c. p. 556.

oder wenn p_1 und p_1' klein gegen p:

$$M = 4\,a\,k \cdot \frac{p_1 - p_1'}{p} \quad ,$$

d. h. die Verdampfungsmenge ist dem Durchmesser der verdampfenden Fläche proportional und wächst, auf das Quadratzentimeter berechnet, je kleiner diese Fläche wird; ganz wie es die Zahlen der letzten Kolumne in der Tabelle auf der vorhergehenden Seite für die Diffusion zeigen. Dies Gesetz, daß die Verdampfung von den linearen Abmessungen der verdampfenden Fläche abhängt, wurde qualitativ bestätigt von SRESNEWSKY[1] und WINKELMANN[2], auch BROWN[3] hat Verdampfungsversuche angestellt, die quantitativ in leidlicher Übereinstimmung mit der STEFANschen Theorie sind.

3. Diffusion durch feste, poröse, nicht absorbierende Körper.

Viele der unter der Bezeichnung „Diffusion von Gasen durch poröse Körper" angestellten Versuche gehören eigentlich nicht in unser Kapitel, da sie entweder die Vermischung der Gase nicht ohne Einwirkung äußerer Kräfte darstellen, sondern diese Mischung unter einem Überdruck auf einer Seite des porösen Körpers erfolgen lassen, oder überhaupt nur den Durchtritt von Gasen durch die poröse Scheidewand nicht in ein anderes, sondern in dasselbe Gas oder in ein Vakuum behandeln. Weil aber die Bezeichnung Diffusion auch für diese Vorgänge allgemein üblich geworden ist, wollen wir auch sie in folgendem kurz anführen.

Die Beobachtung, daß Gase, besonders Wasserstoff, durch sehr feine Öffnungen (Sprünge in Gläsern, kapillare Zwischenräume zwischen eingeschliffenen und nicht gefetteten Glasstöpseln und Flaschen) hindurchdringen, machten DÖBEREINER[4] (1823), FARADAY[5] (1826), MAGNUS[6] (1827) u. a. Durch ihre Wahrnehmungen angeregt wendet sich GRAHAM[7] (1833) diesen Erscheinungen zu, die er „Diffusion" nannte; er benutzte bald Gips als porösen Körper und stellte das nach ihm benannte Gesetz auf. Die Gültigkeit dieses Gesetzes wurde dann von BUNSEN[8] (1857) für Gips bestritten und von GRAHAM nur für Körper mit sehr feinen Öffnungen aufrecht erhalten. BUNSEN bewies auch, daß die Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen der Druckdifferenz des Gases auf beiden Seiten der Scheidewand proportional ist. 1871 entwickelte STEFAN[9] eine Theorie der Erscheinungen, die sich ganz an seine Theorie der freien Diffusion der Gase anschloß, aber durch die Überlegungen und Versuche von KIRCHHOFF[10] und HANSEMANN[11] (1884) nicht bestätigt wurde. Die Diffusion von Dämpfen durch eine Tonzelle hat PULUJ (1877) untersucht.

GRAHAMS[12] grundlegende Untersuchungen wurden so angestellt, daß die Diffusion eines Gases durch einen Gipspfropfen beobachtet wurde, der oben eine Glasröhre verschloß, in welcher unten das Gas durch Wasser abgesperrt war. Die Diffusion dieses beschränkten Gasvolumens geschah stets gegen die Luft der freien Atmosphäre und das Gas wurde möglichst unter Atmosphärendruck

---

[1] B. SRESNEWSKY, Journ. d. russ. chem. phys. Ges. **14.** 420. 487. 1882; **15.** 1. 1883. — [2] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **35.** 401. 1888. — [3] H. T. BROWN u. F. ESCOMBE, l. c. p. 247. — [4] DÖBEREINER, Über eine neu entdeckte, höchst merkwürdige Eigenschaft des Platins und die pneumatisch kapillare Tätigkeit gesprungener Gläser. Jena 1823. — [5] M. FARADAY, POGG. Ann. **8.** 124. 1826. — [6] G. MAGNUS, POGG. Ann. **10.** 153. 1827. — [7] TH. GRAHAM, Quat. Journ. of Sc. **2.** 74. 1829; POGG. Ann. **17.** 341. 1829; **28.** 331. 1833; Phil. Mag. (3) **2.** 175. 269. 351. 1833. Die Abhandlungen von GRAHAM sind vereinigt in: GRAHAM, Chem. and Phys. Researches Edinburgh 1876. — [8] R. BUNSEN, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1857. p. 209. — [9] J. STEFAN, Wien. Ber. **63.** (II) 63. 1871. — [10] G. KIRCHHOFF, WIED. Ann. **21.** 563. 1884. — [11] G. HANSEMANN, WIED. Ann. **21.** 545. 1884. — [12] TH. GRAHAM, Phil. Mag. (3) **2.** 175. 269. 351. 1833; POGG. Ann. **28.** 331. 1833.

gehalten, indem das Glasrohr in ein weiteres Wassergefäß tauchte und gehoben oder gesenkt wurde, so daß das Wasser im Rohre und äußeren Gefäße gleich hoch stand. Um auch die äußere Luft gleich dem Gas in der Diffusionsröhre mit Wasser zu sättigen, setzte GRAHAM über den Gips eine mit Wasser befeuchtete Tüte von Papier. Erst nach längerer Zeit, wenn man den Austausch des Gases und der Luft als beendigt ansehen konnte, wurde das eingetretene Luftvolumen gemessen. Das Gasvolumen, das für die Einheit des Luftvolumens ausgetreten war, nannte GRAHAM das Diffusionsvolumen des Gases. GRAHAM stellt seine Resultate in folgender Tabelle zusammen, wo δ die Dichtigkeit bezeichnet:

Gase	Spez. Gew. $= \delta$	$\sqrt{\frac{1}{\delta}}$	Diffusions-volumen
Wasserstoff	0,0694	3,7947	3,83
Kohlenwasserstoff . . .	0,555	1,3414	1,344
Ölbildendes Gas . . .	0,972	1,0140	1,0191
Kohlenoxyd	0,972	1,0140	1,0149
Stickstoff	0,972	1,0140	1,0143
Sauerstoff.	1,111	0,9487	0,9487
Schwefelwasserstoff . .	1,1805	0,9204	0,95
Stickstoffoxydul. . . .	1,527	0,8091	0,82
Kohlensäure.	1,527	0,8091	0,812
Schweflige Säure . . .	2,222	0,6708	0,68

Danach ergab sich GRAHAM das Gesetz: Sind zwei chemisch nicht aufeinander wirkende Gase durch eine poröse Scheidewand getrennt und hält man den Druck auf beiden Seiten der Wand stets gleich groß, so verhalten sich die durch den porösen Körper hindurchdiffundierenden Volumina der beiden Gase umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase.

BUNSEN[1], der ähnliche Versuche anstellte und durch eine passende Vorrichtung das Diffusionsrohr in viel genauerer Weise als GRAHAM heben und senken konnte, so daß der Druck in ihm und außen bis auf 0,1 mm Hg derselbe blieb, fand für einen Gipspfropfen dies Gesetz nicht bestätigt. Er machte ferner darauf aufmerksam, daß bei der Diffusion eines begrenzten Gasvolumens gegen ein unbegrenztes der Austausch der Gase mit der Verdünnung des anfänglich im Diffusionsrohr enthaltenen immer langsamer werden müsse, so daß dann in den späteren Stadien des Prozesses keine Beobachtung mehr möglich sei, da der nicht mehr zu korrigierende Überdruck von 0,1 mm in diesen Zeiträumen beträchtliche Gasmengen durch den Gips zu pressen imstande sei. Zugleich aber ergaben sich bei BUNSEN für den von ihm benützten Gips die sich austauschenden Mengen der Gase während der ganzen Zeit seiner Beobachtung konstant.

Um die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der ein Gas durch den Gipspfropfen hindurchdrang, konstruierte BUNSEN sein Diffusiometer.[2] Das ist im wesentlichen eine kalibrierte, nicht weit von ihrem oberen Ende durch den porösen Körper verschlossene Glasröhre; das über den Gipspfropfen hinausragende Rohrende hat nach zwei Seiten Ansatzstücke, durch die ein über den Gips streichender Gasstrom zu- und abgeführt werden kann. Der untere Teil des Diffusionsrohres ist durch Quecksilber abgesperrt, dessen Stand durch exaktes Heben des Rohres stets in derselben Höhe über dem Niveau des äußeren absperrenden Quecksilbers gehalten wurde, so daß das Gas in dem Rohre immer unter konstantem, nur wenig geringerem Drucke als dem der Atmosphäre stand. Bei den Versuchen war das Diffusionsrohr mit demselben Gase gefüllt, das über den Gipspfropfen unter Atmosphärendruck strömte, und BUNSEN beobachtete die Ein-

[1] R. BUNSEN, l. c. p. 224 u. s. w. — [2] R. BUNSEN, l. c. p. 214.

strömungsgeschwindigkeit des Gases unter Überdruck durch den Gips. Er fand so diese Geschwindigkeit dem Überdrucke innerhalb der Beobachtungsgrenzen proportional, das GRAHAMsche Gesetz aber, wonach die Geschwindigkeit der Wurzel aus der Dichte der Gase umgekehrt proportional sein sollte, bestätigte sich nicht.

GRAHAM[1] wiederholte BUNSENs Versuche mit einem viel feinporigeren Materiale als Gips, mit künstlich gepreßtem Graphit, und benutzte dabei auch Überdrucke bis fast von einer Atmosphäre. Es wurden die Zeiten beobachtet, während deren das Quecksilber im Diffusionsrohre für verschiedene Gase bei gleichem Überdrucke um dieselbe Strecke (70 bis 80 mm) sank. Es ergab sich z. B.:

Gas	Diffusionszeit	$\sqrt{\delta}$
Sauerstoff . . .	1	1
Wasserstoff . .	0,2505	0,2502
Luft	0,9501	0,9507
Kohlensäure .	1,1860	1,176

Diese Versuche zeigen deutlich das Gesetz, daß die unter Überdruck bestimmten „Diffusionsgeschwindigkeiten" der Gase der Quadratwurzel aus deren Dichtigkeiten umgekehrt proportional sind. Die Abweichungen von BUNSENs Resultaten schreibt GRAHAM der gröberen Struktur des benutzten Gipses zu. Unter Berücksichtigung auch von späteren Beobachtungen, z. B. von HÜFNER[2] für den von REUSCH[3] als geeignetes Material erkannten Hydrophan, wird man das GRAHAMsche Gesetz als genähert gültig ansehen müssen bei sehr feinporigen Körpern, die keine merkliche Absorption der Gase zeigen und durch die keine Strömung der Gase als Ganzes stattfindet.

BUNSENs Satz, daß die Diffusionsgeschwindigkeit eines Gases durch Gips der Druckdifferenz auf beiden Seiten des Gipses proportional sei, war nur für kleine Druckdifferenzen (bis 72 mm) gewonnen, er wurde von HÜFNER für Hydrophan und von STEFAN[4] für Gips in engen Grenzen bestätigt, endlich von HANSEMANN[5] bis zu Überdrucken von 690 mm bei Gips als richtig nachgewiesen.

STEFAN[6] hat für die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände eine Theorie entwickelt, die sich ganz an seine Theorie über freie Gasdiffusion (s. d.) anschließt und die poröse Wand als ein unbewegliches Gas betrachtet. Geht nur ein Gas durch die Wand und setzt man für diese der Annahme nach $u_2 = 0$, so werden die Grundgleichungen für die Bewegung:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} + A_{12}\,\varrho_1\,\varrho_2\,u_1 = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varrho_1}{\partial t} + \frac{\partial(\varrho_1 u_1)}{\partial x} = 0 \quad .$$

Sind P_1 und P_1' die Drucke vor und hinter dem Diaphragma, dessen Dicke D und a eine von der Natur desselben abhängige Konstante, folglich

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = -\,a\,\frac{P_1 - P_1'}{D} \quad .$$

Definiert man den Diffusionskoeffizienten des Gases gegen das Diaphragma in Übereinstimmung mit früherem durch:

$$(1) \qquad k_1 = \frac{a\,p_0}{A_{12}\,\varrho_2\,\delta_1} \quad ,$$

[1] TH. GRAHAM, Phil. Trans. 1863. p. 385; POGG. Ann. **120**. 415. 1863. — [2] G. HÜFNER, WIED. Ann. **16**. 260. 1884. — [3] E. REUSCH, POGG. Ann. **124**. 434. 1865. — [4] J. STEFAN, Wien. Ber. **63**. (II) 63. 1871. — [5] G. HANSEMANN, WIED. Ann. **21**. 557. 1884. — [6] J. STEFAN, Wien. Ber. **63**. (II) 63. 1871.

wo δ_1 die Dichte des Gases beim Normaldruck p_0 und der Versuchstemperatur, so wird das in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Diaphragmas gehende Gasvolumen für Normaldruck und Versuchstemperatur:

$$v_1 = \frac{k_1}{p_0} \frac{P_1 - P_1'}{D} \quad ,$$

woraus die von BUNSEN beobachtete Proportionalität des v mit der Druckdifferenz unmittelbar folgt.

Die Größe a bezeichnet das Verhältnis der Porenräume zu dem ganzen Volumen des porösen Körpers, wenn keine Kondensation des Gases in den Poren stattfindet und es ist $a = p_1/P_1$, wo P_1 den Druck des freien und p_1 des in dem Diaphragma eingeschlossenen Gases bedeutet. — Für die Bewegung zweier Gase durch die Scheidewand geht STEFAN von seinen Gleichungen für ein Gemenge von drei Gasen aus, wo die Scheidewand als das dritte, ruhende Gas angesehen und $u_3 = 0$ gesetzt wird, d. h. von

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} + A_{12}\,\varrho_1\,\varrho_2\,(u_1 - u_2) + A_{13}\,\varrho_3\,\varrho_1\,u_1 = 0 \text{ u. s. w.} \quad ,$$

welche Gleichungen bei Vernachlässigung des Widerstandes der zwei Gase gegeneinander, d. h. bei Weglassung des mittleren Gliedes in diejenigen übergehen, welche schon BUNSEN aufgestellt hatte, unter Zugrundelegung der beiden von ihm für Gips experimentell gefundenen Sätze, daß das diffundierende Gasvolumen der Druckdifferenz zu beiden Seiten des Diaphragmas proportional sei und daß bei konstant gehaltenem Drucke, die durch die Scheidewand sich austauschenden Mengen zweier Gase in einem konstanten Verhältnis stehen. Durch Umformung dieser und der Kontinuitätsgleichung erhält man so:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} + \frac{1}{k}(p_2 v_1 - p_1 v_2) + \frac{a p_0}{k_1} v_1 = 0 \quad ,$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial x} + \frac{1}{k}(p_1 v_2 - p_2 v_1) + \frac{a p_0}{k_2} v_2 = 0 \quad ,$$

$$\frac{1}{p_0}\frac{\partial p_1}{\partial t} + \frac{\partial v_1}{\partial x} = 0 \quad ; \qquad \frac{1}{p_0}\frac{\partial p_2}{\partial t} + \frac{\partial v_2}{\partial x} = 0$$

als Grundgleichungen für unseren Vorgang, wo k der Koeffizient der freien Diffusion der beiden Gase gegeneinander beim Normaldruck p_0 ist und die anderen Größen früher schon angegebene Bedeutungen haben.

Um eine genäherte Vorstellung von der Größe der Diffusionskoeffizienten der Gase gegen eine solche poröse Wand zu bekommen, berechnete STEFAN k_1 für einen Versuch, in dem Luft durch eine Tonzelle getrieben wurde nach der Formel (1) und findet $k_1 = 0{,}30\,\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$. Ebenso berechnet STEFAN aus den letzten Gleichungen unter vereinfachenden Voraussetzungen den Austausch zwischen O und N durch ein solches Diaphragma, wenn jedes der beiden Gase auf der einen Seite unter dem konstanten Drucke $p_0/2$ und auf der anderen unter dem Drucke o gehalten wird und findet, daß die Widerstände solcher poröser Körper von derselben Ordnung sind wie die, mit denen Gase bei freier Diffusion einander widerstehen.

Diesem Resultat widersprechen aber die Beobachtungen von HANSEMANN[1], der zur Berechnung seiner Versuche Gleichungen benutzte, welche KIRCHHOFF[2]

[1] G. HANSEMANN, WIED. Ann. 21. 545. 1884. — [2] G. KIRCHHOFF, WIED. Ann. 21. 563. 1884.

aus den zuletzt angeführten STEFANschen Formeln entwickelt hat. Der komplizierte Apparat von HANSEMANN sollte im Gegensatz zu der BUNSENschen Anordnung dazu dienen, die Mischung der Gase durch ein Diaphragma zu beobachten, während das Gasvolumen konstant blieb und die sich verändernden Drucke gemessen wurden. Das Diaphragma bildete dabei die Öffnung eines Hahnes, der bei passender Drehung die zwei Kammern miteinander verbinden konnte, in denen sich die beiden Gase vor dem Versuch getrennt befanden. Rührvorrichtungen in den Kammern sollten die schnelle Mischung der diffundierten Gase bewirken, sie erwiesen sich aber als unnötig, da die Diffusion in merklich gleicher Weise erfolgte, mochten die Rührer nun in Bewegung sein oder nicht. Die eine Wand jeder Kammer war durch eine gewellte Stahlblechscheibe gebildet, die sich bei Änderung des Druckes deformierte, und diese Deformation, auf einen Spiegel übertragen, diente zur Messung des Druckes, während das Volumen der Kammer merklich konstant blieb. Die nähere Einrichtung des Apparats und die Berechnung der Versuche muß in den Abhandlungen von HANSEMANN und KIRCHHOFF nachgesehen werden. Berechnet man aus den Versuchen für die Diffusion von H und O den Koeffizienten der freien Diffusion dieser Gase, so fand sich dieser mehr als 10 mal so groß als der von LOSCHMIDT bestimmte, und STEFANs Theorie wurde also nicht bestätigt. HANSEMANN scheint es demnach wahrscheinlich, daß die freie Diffusion zweier Gase in den sehr kleinen Räumen des porösen Körpers nicht, wie dies STEFAN voraussetzt, gerade so vor sich gehe wie in großen Räumen und die Widerstände der Diaphragmen sollen sehr viel größer sein als es STEFAN annimmt. Ob diese Resultate von HANSEMANN wirklich die STEFANsche Theorie gänzlich widerlegen, müssen weitere Beobachtungen lehren.

Eine andere Versuchsanordnung für die Diffusion der Gase durch Tonzellen als die von GRAHAM und BUNSEN hat v. LANG[1] angegeben. Die Diffusionszelle ist eine zylindrische, mit einem Metalldeckel geschlossene Tonzelle; durch den Deckel geht ein Messingrohr, das mit dem Leitungsrohr eines Gasvolumenometers durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Dies Volumenometer besteht aus einer WOULFschen Flasche mit zwei Hälsen und einem Tubulus unten. Durch den einen Hals wird die Flasche mit Wasser gefüllt und dieser dann luftdicht verschlossen, durch den anderen Hals geht luftdicht die Zuleitungsröhre, deren untere Öffnung in derselben Höhe ist wie das durch den Tubulus gehende Ausflußrohr. Das Gas in dem Zuleitungsrohr befindet sich unter dem äußeren Luftdruck und bei der geringsten Volumenvermehrung dieses Gases treten Gasblasen in die WOULFsche Flasche. Hierdurch wird Wasser aus dem Ausflußrohr getrieben und dies dient als Maß der Volumenvermehrung des Gases. Füllt man nun die Tonzelle mit einem Gase und taucht sie dann in ein spezifisch leichteres, so tritt eine stärkere Diffusion nach innen und also die oben angeführte Volumenvermehrung ein.

Die Diffusion der Dämpfe durch eine Tonzelle hat PULUJ[2] untersucht, indem er an der Innenseite der Zelle den Dampf, an der Außenseite Luft vorbeileitete und darauf achtete, daß zu beiden Seiten der Zelle möglichst der gleiche Druck herrschte. Über die Versuchsanordnung muß auf das Original verwiesen werden. Das Diffusiometer (eine geteilte Glasröhre) war durch eine Seifenblase oder durch eine dünne Glimmerscheibe abgeschlossen, die durch Seifenwasser an der Wand der Röhre gehalten wurde. Diese Lamellen folgten dem kleinsten Überdruck und die Geschwindigkeit ihrer Bewegung an der Teilung der Röhre vorbei diente als Maß für die Stärke der Diffusion. Die Versuche (die freilich untereinander beträchtlich abweichen) ergeben auch für die Dämpfe von Wasser, Alkohol, Äther

---

[1] V. v. LANG, Wien. Ber. 61. (II) 288. 1870. — [2] J. PULUJ, CARLs Rep. 13. 469. 533. 1877.

und Chloroform Zahlen, die sich von den durch das Grahamsche Gesetz geforderten nicht zu weit entfernen. Es ist nämlich:

	Dichte = δ	$\sqrt{\frac{1}{\delta}}$	$\left(\frac{D}{L}\right)_1$	$\left(\frac{D}{L}\right)_2$
Wasser . . .	0,623	1,267	1,139	1,268
Alkohol . . .	1,613	0,787	0,759	0,865
Äther	2,586	0,622	0,695	0,727
Chloroform . .	4,138	0,492	—	0,461

wo D/L das Verhältnis des diffundierten Dampf- zu dem Luftvolumen bedeuten und $(D/L)_1$ bezw. $(D/L)_2$ nach einer von Zeuner bezw. von Hering gegebenen Formel für das spezifische Volumen des Dampfes berechnet ist.

Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserdampfes von der Temperatur soll durch dieselbe Temperaturfunktion bestimmt sein wie das Maximum der Spannkraft.

Eine außerordentlich starke Diffusion von Gas (Luft) durch eine Tonzelle, wie sie zu galvanischen Elementen gebraucht wird, kann man in einem von Merget[1] herrührenden Versuche demonstrieren, dessen Erklärung Kundt[2] gegeben hat. Nachdem man die Tonzelle mit porösem Material (Tonstücken, Bimsstein), die wie die Zelle mit Wasser oder anderen flüchtigen Substanzen (Alkohol, Äther u. dgl.) durchtränkt sind, gefüllt hat, schließt man sie luftdicht mit einem Pfropfen, durch den ein Gasentbindungsrohr geht, das unter Wasser mündet. Erhitzt man dann die Zelle durch einen Bunsenbrenner oder dgl. stark, so tritt ein kräftiger Strom von Gasblasen aus dem Entbindungsrohr, deren Volumen das 40. und mehrfache des Volumens der Zelle betragen kann. Die Ursache ist, daß der durch die Erhitzung entwickelte leichte Dampf in der Tonzelle schneller aus ihr herausdiffundiert und durch den so außen entstehenden Überdruck ein starker Diffusionsstrom von Luft nach innen bewirkt wird.

Die Diffusion der Gase durch poröse Körper benutzte Prytz[3], um Gase aus geschlossenen Röhren ineinander überzuführen. Zwei Röhren sind an je einem Ende zugeschmolzen, an dem anderen Ende durch einen porösen Pfropfen verschlossen. Stehen die letzteren im Quecksilber, so sind die Gase fest abgeschlossen, preßt man die porösen Stopfen unter Quecksilber aneinander, so findet eine Diffusion der Gase durch die Stopfen statt und die Gase können je nach ihrer Diffusionsgeschwindigkeit u. s. w. miteinander gemischt werden.

Eine durch Diffusion hervorgerufene Temperaturänderung hat L. Dufour[4] beobachtet, indem er ein poröses Gefäß, das mit dem langsamer diffundierenden Gase gefüllt war, in einen Raum mit anderem Gase brachte. Sowohl bei Diffusion unter konstantem Drucke als auch bei Druckdifferenzen auf den zwei Seiten des Gefäßes soll stets an der Seite der porösen Wand, wo das rascher diffundierende Gas eintritt, eine Temperaturerhöhung, auf der anderen Seite eine Erniedrigung stattfinden. Die Umkehr dieses Phänomens gelang Feddersen[5], durch theoretische Betrachtungen von C. Neumann veranlaßt, nachzuweisen. Diese Thermodiffusion, wie sie Feddersen nennt, besteht darin, daß poröse Körper, deren beide Seiten ungleich erwärmt sind, die Gase in der Richtung von der kalten zur warmen Seite durch sich hindurchzuziehen suchen. Es wurde zum Nachweis dieser Erscheinung eine pulverförmige Substanz in eine horizontale Glasröhre fest hineingestopft, so daß sie darin einen unbeweglichen

[1] A. Merget, C. R. **78.** 884. 1874. — [2] A. Kundt, Wied. Ann. **2.** 17. 1877, wo auch die „hygrometrische Diffusion" L. Dufours (Arch. de Genève (2) **49.** 316. 1874; **53.** 177. 1875) auf dieselbe Ursache zurückgeführt wird. — [3] K. Prytz, Ann. d. Phys. **18.** 617. 1905. — [4] L. Dufour, Arch. de Genève (2) **45.** 9. 1872; **49.** 103. 1874; Pogg. Ann. **148.** 490. 1873. — [5] W. Feddersen, Pogg. Ann. **148.** 302. 1873.

Pfropfen bildete. Durch Kautschuk war die Röhre auf jeder Seite mit einer anderen verbunden, in der ein Flüssigkeitsindex sich befand. Wurde der Pfropfen auf einer Seite erwärmt, auf der anderen abgekühlt, so zeigten die Bewegungen der Indizes die Luftströmung an. Der in dem obigen Satze ausgesprochene Effekt zeigte sich bei allen angewandten porösen Substanzen: Platinschwamm, Palladiumschwamm, Gips, Holzkohle, Kieselsäure, Magnesia u. s. w.

Aus der Literatur seien noch angeführt:

T. S. THOMSON, Bemerkungen über GRAHAMS Gesetz u. s. w. POGG. Ann. **34.** 628. 1835 aus Phil. Mag. (3) **4.** 321. 1834. — J. JAMIN, Note sur l'endosmose des gaz. C. R. **43.** 234. 1856; POGG. Ann. **99.** 337. 1856. — J. BOUSSINESQ, Essai theorique sur la loi de M. GRAHAM, C. R. **67.** 319. 1868. — Lord RAYLEIGH, On the work that may be gained during the mixing of gases. Phil. Mag. (4) **49.** 311. 1875. — C. J. WOODWARD, Description of an apparatus to illustrate the production of work by diffusion. Phil. Mag. (5) **16.** 375. 1883. — Lord RAYLEIGH, Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. Phil. Mag. (5) **42.** 493. 1896. — H. DUFOUR, Arch. de Genève (3) **2.** 527. 1879 (Über die „hygrometrische Diffusion"). — F. SCHIDLOWSKI, Versuch einer Anwendung der Diffusion u. s. w. zur Bestimmung der Feuchtigkeit u. s. w. Beibl. **11.** 618. 1887, aus Journ. d. russ. chem. phys. Ges. (6) **18.** 182. 1886. — G. HÜFNER, Beitrag zur Lehre von der Atmung der Eier. Archiv f. Anat. u. Phys. 1892. p. 467 (Diffusion von O, N, H, CO_2 durch Schalen von Gänse- und Hühnereiern).

4. Diffusion durch absorbierende feste Körper (Kautschuk, Metalle).

a) Diffusion durch Kautschuk.

Schon PRIESTLEY[1] beobachtete, daß eine fest geschlossene, mit Gas gefüllte Blase ihren Inhalt allmählich mit dem äußeren umgebenden Gase austauschte. MITCHELL[2] machte die ersten Versuche mit Kautschuk und fand, daß die Gase mit sehr verschiedener Geschwindigkeit eine dünne Kautschukmembran durchdrangen, Kohlensäure schneller wie Wasserstoff und dieser wieder schneller als Sauerstoff u. s. w.

Ausführlicher untersuchte dann GRAHAM[3] diese Verhältnisse. Er spannte über einen sehr großporigen Gipspfropfen seines Diffusionsrohres eine Kautschukmembran und ließ über dieselbe unter Atmosphärendruck einen Strom des zu untersuchenden Gases streichen. Das Diffusionsrohr hatte Barometerlänge und über dem absperrenden Quecksilber war ein Vakuum, in welches das Gas durch die Membran hindurch eindrang, die Geschwindigkeit des Eindringens betrug für:

Stickstoff	1	Sauerstoff	2,556
Kohlenoxyd	1,113	Wasserstoff	5,500
Luft	1,149	Kohlensäure	13,585
Sumpfgas	2,148		

Mit der Temperatur stieg die Durchlässigkeit, so daß bei 60° in 1 Min. 6,63 ccm Luft hindurchgingen, während bei 4° nur 0,56 ccm diffundierten.

Die verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten ermöglichten GRAHAM eine teilweise dialytische Trennung der in einem Gemisch enthaltenen Gase (z. B. Stickstoff und Sauerstoff aus Luft) voneinander durch Diffusion.

VON WROBLEWSKI[4] hat die Diffusion durch eine Kautschukmembran untersucht, die auf einer mit hunderten von Löchern versehenen Messingscheibe auflag, indem er entweder das durch Quecksilber unter dem Atmosphärendruck

[1] PRIESTLEY, Versuche und Beobachtungen über verschiedene Teile der Naturlehre. Aus dem Englischen. Wien und Leipzig 1787. **3.** 304. — [2] J. K. MITCHELL, Journ. of the Roy. Inst. **2.** 101. 307. London 1831; s. auch POGG. Ann. **28.** Anmerkung p. 334 u. 352. 1833 und in der unter 5) genannten Arbeit von GRAHAM. — [3] TH. GRAHAM, Phil. Trans. **156.** 399. 1866; POGG. Ann. **129.** 549. 1866. — [4] S. v. WROBLEWSKI, POGG. Ann. **158.** 539. 1876.

abgesperrte und mit der Membran überbundene Diffusionsrohr mit CO_2 füllte und das Steigen des Quecksilbers in dem Rohre beobachtete, wenn die CO_2 in die Luft der freien Atmosphäre diffundierte, oder indem er CO_2 unter weniger als dem Luftdruck in das Rohr füllte und von außen aus einer CO_2-Atmosphäre über der Membran das Gas in die Röhre diffundieren ließ. Es zeigte sich dabei die Geschwindigkeit der Diffusion dem Drucke merklich proportional.

Später suchte v. WROBLEWSKI[1] den Diffusionskoeffizient verschiedener Gase (CO_2, N_2O, H) durch Kautschuk zu bestimmen. Den Durchgang eines Gases durch einen absorbierenden Körper (Flüssigkeit, Kolloid) dachte er sich dabei so vor sich gehend[2], daß das Gas zuerst die ihm anliegende Seite des Körpers sättige, wie es der Absorptionskoeffizient desselben für das Gas verlange, dann sollte sich dieses allmählich ebenso durch den Körper verbreiten wie nach der FOURIERschen Theorie die geleitete Wärme durch ein Metall; eine Ansicht, welche gleichzeitig von STEFAN[3] für die Diffusion von Gasen durch Flüssigkeiten (s. später) theoretisch und experimentell entwickelt wurde. Die Versuche v. WROBLEWSKIs gaben aber keine zuverlässigen Resultate.

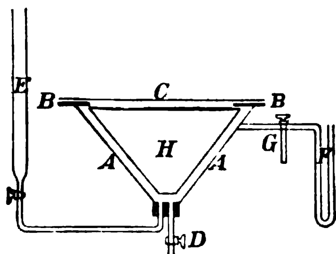
Dieselben Vorstellungen benutzte KAYSER[4], um seine Versuche über den Durchgang der Kohlensäure und des Wasserstoffes durch Kautschuk darzustellen. Danach ist die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt Q einer Kautschukmembran von der Dicke D diffundierende Gasmenge (M):

$$M = \frac{(\alpha_{p_1 t} - \alpha_{p_2 t})}{D} \cdot Q \cdot u \quad ,$$

wo u die Geschwindigkeit des Gases in der Membran angibt und $\alpha_{p_1 t}$ bezw. $\alpha_{p_2 t}$ die von der Volumeneinheit an den beiden Grenzflächen unter den Partialdrucken p_1 und p_2 absorbierten Gasmengen bei der Temperatur t^0 C bedeuten.

Nach experimenteller Bestimmung der Absorptionskoeffizienten α zwischen etwa 0^0 und 70^0 C wurden die Diffusionsversuche mit dem Apparat (Figur 457) angestellt.

A ist ein Trichter, auf den ein Messingring B aufgekittet ist; auf B ist die stark gespannte Kautschukmembran C gekittet, die durch ein weitmaschiges Drahtnetz gestützt wird. In die untere Öffnung des Trichters war ein Glashahn D und ein Rohr eingekittet, das zu der durch einen Hahn verschließbaren mit Quecksilber gefüllten, in $^1/_5$ ccm geteilten Bürette E führte. F ist ein Glyzerinmanometer, G ein Dreiweghahn. Zur Verkleinerung des Gasraumes (wodurch der Apparat empfindlicher wurde) setzte man in das Innere von A einen kleineren Trichter mit abgesprengter Ausflußröhre ein, der oben und unten geschlossen war. Die Hähne G und D dienen bei der Füllung zum Ein- und Ausströmen des Gases. Ist der Raum zwischen A und H mit Gas (CO_2, H) gefüllt, so schließt man D und stellt G so, daß A mit F kommuniziert; dann beginnt das Gas durch C hinauszudiffundieren. Man öffnet den E verschließenden Hahn und regelt den Zufluß des Quecksilbers von E nach A so, daß das Manometer stets gleichen Druck anzeigt, zugleich bestimmt man die Zeit, die zum Ausfluß von 5 ccm Quecksilber aus E, d. h. zur Diffusion von 5 ccm Gas durch den Kautschuk nötig ist. Die eigentlich erforderliche Korrektion wegen der Gegendiffusion



Figur 457.

[1] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 8. 29. 1879. — [2] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 2. 481. 1877. — [3] J. STEFAN, Wien. Ber. 77. (II) 371. 1878. — [4] H. KAYSER, WIED. Ann. 43. 544. 1891.

von Luft in den Apparat war so klein, daß sie vernachlässigt werden konnte. Die Dicke der benutzten Membranen lag zwischen 0,008 und 0,015 cm. KAYSER findet so für Beobachtungen zwischen etwa 9^0 und 38^0 C die Diffusionsgeschwindigkeit bei der Temperatur t^0 C, die durch ein feines über der Membran angebrachtes Thermometer gemessen wurde,

$$\text{für } CO_2: \quad u = (-19,179 + 3,7285\, t)\cdot 10^{-6}\frac{\text{cm}}{\text{min}} \quad ,$$

$$\text{für } H: \quad u = (-537,6 + 158,6\, t)\cdot 10^{-6}\frac{\text{cm}}{\text{min}} \quad .$$

Die Geschwindigkeit wächst also der Temperatur proportional. Freilich führen diese Ausdrücke bei geringer Extrapolation zu dem merkwürdigen Resultat, daß für CO_2 bei etwa $+5^0$ C die Diffusion null sein würde, während doch nach KAYSERs Bestimmungen die Absorption für CO_2 bei 0^0 C einen sehr beträchtlichen Wert hat. Auch ist nach diesen Beobachtungen die Diffusionsgeschwindigkeit für H größer als für CO_2, während MITCHELL und GRAHAM das Entgegengesetzte fanden.

Der Einfluß der Temperatur ist offenbar sehr groß wie auch das angeführte Beispiel von GRAHAM (s. oben) und Versuche v. WROBLEWSKIs ergaben.

Aus der Literatur sei noch angeführt:

PEYRON, Note sur la propriété qu'a le caoutschouc de laisser passer les gaz. C. R. **13.** 820. 1841. — A. REYCHLER, Sur la prétendue diffisubilité des certains gaz à travers une membrane de caoutschouc. Bull. soc. chim. de Paris (3) **9.** 404. 1893. — Lord RAYLEIGH, On the passage of Argon through thin films of India rubber. Phil. Mag. (5) **49.** 220. 1900. — L. GRUNMACH, Diffusion von CO_2 durch Kautschuk. Phys. Ztschr. **6.** 795. 1905.

b) Diffusion durch Metalle.

Die Entdeckung, daß Metalle wie Pt und Fe bei höherer Temperatur (Rotglut) für Gase, besonders H, durchlässig sind, wurde von H. ST. CLAIRE-DEVILLE und L. TROOST[1] 1863 gemacht, ihre Beobachtungen vermehrte GRAHAM[2] 1866. Später untersuchte RAMSAY[3] (1894) den Durchgang des Wasserstoffes durch Palladium und schloß, daß das H-Molekel dabei in seine Atome zerlegt werde. Ähnliches folgerte WINKELMANN[4] (1901—1902) aus seinen Versuchen über die Diffusion des H durch Pd und Pt und RICHARDSON[5] (1904) bei der sorgfältigen Untersuchung des Durchgangs von H durch heißes Pt. — Daß auch bei Zimmertemperatur Fe von naszierendem H durchdrungen wird, haben BELLATI und LUSSANA[6] (1890—1891) gezeigt und WINKELMANN[7] hat 1905 diese Erscheinung eingehend untersucht.

H. ST. CLAIRE-DEVILLE und TROOST legten ein Rohr von Pt oder Fe, umgeben von einem größeren, undurchlässigen Porzellanrohr, in einen Ofen, füllten jenes mit Stickstoff und ließen durch den ringförmigen Raum zwischen beiden Rohren Wasserstoff streichen. Wurden die Metallröhren bis zur Rotglut erhitzt, so trat Wasserstoff durch die Wandung in ihr Inneres. GRAHAM[8] hat die Metallröhren mit einer Luftpumpe verbunden und sie erst ausgepumpt, dann die von außen eintretenden Gase durch die Pumpe in einen auffangenden Zylinder geschafft und dort gemessen.

---

[1] H. ST. CLAIRE DEVILLE u. L. TROOST, C. R. **57.** 965. 1863; **58.** 328; **59.** 102. 1864; POGG. Ann. **122.** 331. 1863. — [2] TH. GRAHAM, Phil. Trans. **156.** 415. 1866; POGG. Ann. **129.** 576. 1866; s. auch Proc. of the Roy. Soc. **16.** 422. 1868; **17.** 212 u. 500. 1869; POGG. Ann. **134.** 321. 1868; **138.** 49. 1869. — [3] W. RAMSAY, Phil. Mag. (5) **38.** 206. 1894. — [4] A. WINKELMANN, Ann. d. Phys. **6.** 104. 1901; **8.** 388. 1902; **16.** 773. 1905; **19.** 1045. 1906. — [5] O. W. RICHARDSON, J. NICOL, T. PARNELL, Phil. Mag. (6) **8.** 1. 1904; s. auch O. W. RICHARDSON, ibid. (6) **7.** 266. 1904. — [6] M. BELLATI u. S. LUSSANA, Atti R. Inst. Ven. (7) **1.** 1173. 1890; **2.** 987. 1891. — [7] A. WINKELMANN, Ann. d. Phys. **17.** 589. 1905. — [8] TH. GRAHAM, l. c.

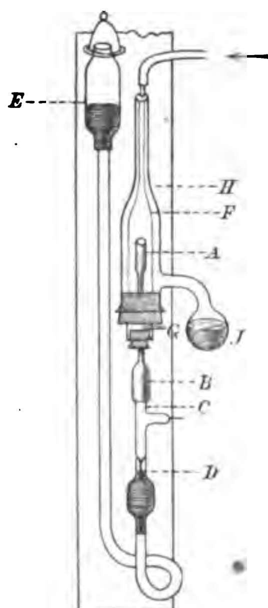
α) Diffusion durch heißes Palladium.

GRAHAM[1] fand mit der angeführten Versuchsanordnung, daß durch eine Palladiumröhre von 1 mm Dicke in 1 Minute von außen nach innen unter Atmosphärendruck eindrangen:

pro 1 Quadratmeter	bei 265° C . .	327 ccm H
„ 1 „	nahe der Rotglut	423 ccm H
oder „ Quadratzentimeter	in 1 Sekunde .	0,000705 ccm H.

Aus Kohlengas sonderte eine solche Palladiumröhre den H vollständig ab, indem sie ihn allein durchließ, sie wirkte also wie eine semipermeable Scheidewand.

RAMSAYS[2] Apparat stellt Figur 458 dar. AB ist ein Pt-Rohr, dessen Kopf A von einem oben geschlossenen Pd-Rohr gebildet wird. Unten ist an B eine Glasröhre C mit seitlichem Ansatz angeschmolzen, die in eine geteilte Kapillare D übergeht, deren unterer Teil durch einen Kautschukschlauch mit dem verstellbaren Quecksilberreservoir E verbunden ist. Das Pd-Rohr umschließt die Glasröhre FG, durch die ein Strom Wasserstoff zirkuliert, und wird durch die Dämpfe einer in J siedenden Flüssigkeit, die durch das Umhüllungsrohr H streichen, auf die Temperatur dieser Dämpfe erwärmt.



Figur 458.

Nachdem der Apparat auf die konstante Temperatur der Dämpfe gebracht und die Pt- und Pd-Röhre mit Stickstoff unter dem Atmosphärendrucke gefüllt war, wurde das Quecksilber auf eine Marke bei D eingestellt und nun Wasserstoff durch F ein- und durch G abgeleitet. Der in A diffundierende Wasserstoff vermehrte den Druck und deshalb hebt man E, so daß das Quecksilber stets auf der Marke bei D stehen blieb. War endlich die Druckvermehrung im Apparat zum Stillstand gekommen, so wurde der von dem hineindiffundierenden Wasserstoffe erzeugte Überdruck abgelesen. Bei einzelnen Versuchen wurde Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Cyan statt Stickstoff zur Füllung der Pd-Röhre benutzt; oder der Strom des äußeren Gases war nicht reiner H, sondern ein Gemisch von 50% H und 50% N bezw. von 25% H und 75% N. Die benutzten Temperaturen waren 280° C und 335° C.

Bei all diesen Versuchen blieb der Druck p_i des in die Metallröhre diffundierten Wasserstoffes kleiner als der äußere Druck p_a, unter dem der H stand. Er war bei N-Füllung etwa $p_i/p_a = 0{,}90$. Dieser Quotient stieg, wenn der äußere wirksame Druck (der Partialdruck) des H auf $^1/_2$ oder $^1/_4$ einer Atmosphäre sank, d. h. wenn statt reinen Wasserstoffes die angeführten Gemische von H und N benutzt wurden, auf etwa 0,93 und auf 0,96, wenn CO_2, CO oder CN statt N zur Füllung verwandt wurden.

Bei einer Temperatur von 237° C ging die Diffusion des Wasserstoffes so langsam vor sich, daß sie nach 11 Tagen noch nicht sicher beendet war.

Da bei diesen Temperaturen eine Verbindung von Pd und H nicht bestehen kann, so hält RAMSAY zur Erklärung der Diffusionserscheinungen es für wahrscheinlich, daß der H beim Durchgang durch heißes Pd dissoziiert sei.

[1] TH. GRAHAM, POGG. Ann. **129**. 602. 1866. — [2] W. RAMSAY, l. c.

Zu demselben Ergebnis kommt auch WINKELMANN[1], der ein einseitig geschlossenes Pd-Rohr von 0,0102 cm Wandstärke mit seinem offenen Ende in den einen kurzen horizontalen Schenkel eines T-Rohres einschmolz, während der andere Schenkel, mit einem Hahne f versehen, zum H-Entwicklungsapparat führt. Der vertikale Stiel des Rohres trug eine Teilung und tauchte mit seiner unteren Öffnung in eine Quecksilberwanne. Über das Pd-Rohr war ein offenes Messingrohr gesteckt, das man erhitzte. War bei geöffnetem Hahn f und eingeleiteter Erhitzung der stationäre Zustand eingetreten, so schloß man f, der abgesperrte H diffundierte aus der Pd-Röhre heraus und das Quecksilber im vertikalen Schenkel stieg. Man beobachtete die Durchgangszeiten der Quecksilberkuppe, die einem Austritt von je 5 ccm H entsprechen. Dabei zeigte sich, wie schon schwächer bei RAMSAY, daß die Menge des diffundierenden Wasserstoffes nicht proportional dem jeweiligen Drucke im Inneren des Rohres ist, sondern daß mit abnehmendem Drucke die diffundierende Gasmenge relativ größer wird. Nimmt man aber an, daß eine Dissoziation des Wasserstoffs eintritt, und daß die diffundierende Gasmenge dem Drucke der dissoziierten Molekeln proportional ist, so lassen sich die Versuche genügend darstellen. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß bei diesen Versuchen nur die Atome, nicht die Molekeln des Wasserstoffs durch das Pd hindurchtreten.

Die Diffusion von H durch Pd hat auch G. N. ST. SCHMIDT[2] untersucht, er findet zwischen 160—300° C, daß sie stark mit der Temperatur zunimmt.

β) Diffusion durch heißes Platin.

Nach Versuchen GRAHAMS[3] ging durch eine Platinröhre von 1,1 mm Dicke in 1 Minute unter Atmosphärendruck bei Rotglut

pro Quadratmeter 489,2 ccm H , also

pro Quadratzentimeter in 1 Sekunde 0,000815 ccm H .

Andere Gase durchdrangen das Pt nur in sehr geringen Mengen.

WINKELMANN[4] untersuchte die Diffusion von Wasserstoff durch Platin ähnlich wie er es bei Palladium getan hatte, nur wurde das Pt-Rohr durch den elektrischen Strom statt durch die Flamme erwärmt und die Erhitzung höher getrieben. Dabei zeigte sich, daß bei längerer Erhitzung sich das Pt veränderte, eine kristallinische Struktur bekam u. a., wobei die Diffusion zunahm. Um die Beobachtungen unter möglichst gleichen Bedingungen vor sich gehen zu lassen, wurde zwischen je zwei Versuchen bei verschiedenem Drucke eine Erhitzung des Pt-Rohres bis zur Weißglut vorgenommen.

Auch hier ergab sich wie beim Palladium, daß die diffundierenden Gasmengen nicht den Drucken proportional waren. WINKELMANN findet, daß die in der Zeiteinheit unter dem Drucke P diffundierende H-Menge M:

$$M = a\sqrt{K}\,\sqrt{P}\left\{\sqrt{1+\frac{K}{4P}} - \sqrt{\frac{K}{4P}}\right\} \quad ,$$

wo a eine Konstante und K die Dissoziationskonstante des Wasserstoffes für die betreffende Temperatur bedeutet. Dabei wird eine teilweise Dissoziation der H-Molekeln vorausgesetzt, und der Gesamtdruck P setzt sich zusammen aus dem

[1] A. WINKELMANN, Ann. d. Phys. **6.** 104. 1901. — [2] G. N. ST. SCHMIDT, Ann. d. Phys. **13.** 747. 1904; s. auch A. WINKELMANN, ibid. **16.** 773. 1905 und O. W. RICHARDSON, Proc. Cambr. Phil. Soc. **13.** 27. 1905. — [3] TH. GRAHAM, POGG. Ann. **129.** 580. 1866. — [4] A. WINKELMANN, Ann. d. Phys. **8.** 388. 1902; **19.** 1045. 1906.

Drucke p_1 des dissozierten und dem Drucke p der nicht dissoziierten Molekeln, wo nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{p_1^2}{p} = K$$

und die Diffusion durch das Platin nur unter Wirkung des Druckes p_1 geschieht. Mit der Temperatur nahm die Diffusion sehr stark zu, z. B. sank bei Steigerung des das Pt-Rohr erwärmenden Stromes von 14 auf 15 Amp., die Diffusionszeit gleicher Gasvolumina von 339,8 auf 189,1 Sekunden; dabei gehen in dem letzteren Falle durch das 0,1 mm dicke Pt-Rohr unter dem Drucke von 1 Atmosphäre in 1 Sekunde pro Quadratzentimeter 0,0018 ccm H.

Bei den sehr sorgfältigen Versuchen von RICHARDSON, NICOL und PARNELL wurde ein beiderseits offenes Platinrohr von 0,1 mm Wandstärke und 2 mm äußerem Durchmesser benutzt, das einen Teil eines mit H gefüllten, abgeschlossenen Röhrensystems bildete. Die Temperaturdifferenz zwischen dem vertikal gestellten elektrisch erhitzten Platinrohre und dem übrigen kalten Teile des Röhrensystems hielt den H stets in Zirkulation, so daß etwa vorhandene Unreinigkeiten sich nicht in dem engen Platinrohre ansammeln konnten. Ebenso war durch passende Anordnung bewirkt, daß das Platin sich ohne Zwang, wie ihn festes Einklemmen oder dgl. hervorbringt, ausdehnen und zusammenziehen konnte, was sich zur Erzielung konstanter Versuchsresultate als durchaus nötig erwiesen hatte. Die Temperatur wurde durch Thermoelemente bestimmt und die aus dem Platinrohre in die äußere Atmosphäre diffundierende, unter meßbarem Drucke stehende Wasserstoffmenge durch die Änderung im Stande eines Schwefelsäuremanometers gemessen. Die Beobachtungen umfassen ein Druckintervall von 0,1—76 cm und Temperaturen zwischen 576°—1176° C.

Aus theoretischen Gründen hatte RICHARDSON[1] früher eine Formel für die Diffusion eines in einem Lösungsmittel in 2 Atome dissoziierten Gases abgeleitet, wonach sich die diffundierende Menge proportional $\sqrt{P}$ ergibt, wenn P der äußere Druck des Gases ist. Das findet sich durch die Versuche sehr genähert bestätigt und die Wasserstoffmenge M, die in 1 Sekunde durch einen Quadratzentimeter eines D cm dicken Platinrohres unter dem Drucke P, bei der absoluten Temperatur T, hindurchgeht, ergibt sich:

$$M = 6{,}60 \cdot 10^{-9} \frac{P^{1/2}}{D} T^{1/2} \cdot e^{-\frac{9{,}125}{T}} .$$

Dabei ist angenommen, daß der H dissoziiert ist und die dissoziierten Atome frei durch das heiße Pt hindurchgehen. Manche Beobachtungen lassen allerdings statt der Potenz 0,5 eine etwas höhere, etwa 0,52, als richtiger erscheinen.

WINKELMANN[2] hebt hervor, daß seine oben angeführte Formel dieselbe Abhängigkeit des M von dem Drucke P ergibt, wenn $K/4P$ klein ist, und daß auch recht verschiedene Werte von K den Ausdruck in der Klammer nur wenig ändern, wenn das Druckintervall mäßig ist. —

Zahlreiche andere Gase wie Luft, CO_2, CO, Cl, HCl, CH_4 u. s. w. sind nach GRAHAM[3] nicht merklich imstande rotglühendes Platin zu durchdringen.

Die Durchlässigkeit des Silbers für Sauerstoff hat TROOST[4] gezeigt, indem er ein Silberrohr auspumpte und langsam an seiner äußeren Wand Sauerstoff vorbeiströmen ließ. Bei Erhitzung des Rohres in einem Ofen zur Temperatur des siedenden Kadmiums drangen durch die noch nicht 1 mm dicke Rohrwand in 1 Stunde 12 ccm Sauerstoff, während durch eine 0,5 mm dicke Silberwand in

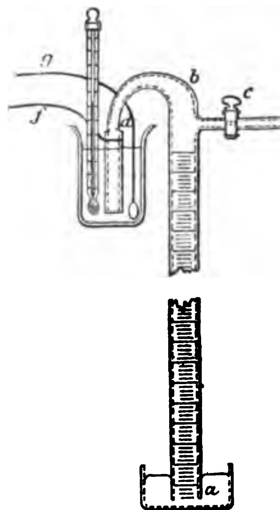
[1] O. W. RICHARDSON, Phil. Mag. (6) **7**. 266. 1904. — [2] A. WINKELMANN, Ann. d. Phys. **19**. 1045. 1906. — [3] TH. GRAHAM, l. c. — [4] L. TROOST, C. R. **98**. 1427. 1884.

1 Stunde nur 0,4 ccm CO_2 und 0,1 ccm CO und N hindurchgingen. Es wäre dadurch ein Mittel gegeben, aus der Luft durch die semipermeable Silberwand den Sauerstoff vom Stickstoff zu trennen.

γ) Diffusion von naszierendem Wasserstoff durch Metalle.

Während Metalle wie Pt, Pd, Fe, Ag zwar bei gewöhnlicher (Zimmer-) Temperatur Gase (H, O) in geringem Maße aufnehmen können, geben sie diese doch erst, wie GRAHAM in vielen Versuchen feststellte, bei höherer Temperatur wieder ab. Er schloß daraus, daß die Gase nach der Absorption in den Metallen nicht mehr gasförmig sein könnten. Eine sehr viel stärkere Wasserstoffaufnahme bei gewöhnlicher Temperatur zeigten GRAHAM[1] Pt und Pd, wenn diese als negative Elektroden eines Stromes dienten, der Wasserstoff an ihnen abschied, aber auch in diesem Falle entwichen die absorbierten Gase erst bei Erwärmung der Metalle. Daß der so an einer Platinplatte entwickelte Wasserstoff von der Seite wo er entwickelt wurde durch die Platte hindurch bis zur anderen Seite gelangt, ergaben Beobachtungen von CROVA[2] und ROOT[3] bei deren Versuchen sich die Platte auch an der dem Strome abgewandten, vor jeder elektrlytischen Einwirkung geschützten Seite elektrisch polarisiert erwies.

BELLATI und LUSSANA[4] zeigten dann, daß naszierender Wasserstoff durch eine Eisenplatte (und in viel geringerem Maße durch Pd, Pt, Ni) hindurchdrang und auf der anderen Seite der Platte wieder frei wurde. Sie schlossen z. B. ein Barometerrohr oben durch eine Eisenplatte (0,2 mm Dicke) und benutzten deren äußere Fläche als Voltameterkathode für einen Strom von 0,16 Amp. Dann sank das Quecksilber im Barometer schon nach wenigen Minuten und nach 3 Stunden betrug die Depression 29 mm. Als sie einen einseitig geschlossenen Zylinder von Eisen (Wandstärke 1 mm) mit dem offenen Ende an ein Metallmanometer anschmolzen und den Zylinder als Kathode in einer NaOH-Lösung verwandten, drang der äußere, durch einen Strom von 0,07 Amp. entwickelte Wasserstoff beständig in die Eisenröhre hinein, trotzdem der Druck in ihr nach 50 Tagen 20 Atmosphären betrug, den höchsten, den das Manometer zu messen gestattete.



Figur 459.

Die Diffusion von naszierendem Wasserstoffe hat WINKELMANN[5] genau untersucht. Seinen Apparat zeigt Figur 459. *d* ist das unten geschlossene Eisenrohr von 0,0451 cm Wandstärke, das als negative Elektrode an dem Drahte *f* in einer einprozentigen Lösung von Natronlauge steht, *g* ist ein Platindraht, der zur Anode, einer Platinplatte, führt. In *d* mit Siegellack befestigt, geht das gebogene Glasrohr zu dem 90 cm langen, kalibrierten Glasrohr *b a*, das unten in Quecksilber reicht. Bei *c* führt ein Ansatzrohr mit Hahn zu einer Quecksilberpumpe. Nachdem der Strom längere Zeit (mehrere Tage) gewirkt hatte, so daß der stationäre Zustand eingetreten war, pumpte man das Rohr aus und beobachtete dann nach gleichen Zeitintervallen (etwa 24 Stunden) den Stand des Quecksilbers im Rohre *b a*, so findet man die Abhängigkeit der Diffusion vom Druck im Inneren

[1] TH. GRAHAM, Proc. Roy. Soc. **16.** 422. 1868; POGG. Ann. **134.** 321. 1868. — [2] A. CROVA, Mondes **5.** 210. 1864. — [3] H. HELMHOLTZ, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1876. p. 217; POGG. Ann. **159.** 416. 1876. — [4] M. BELLATI u. S. LUSSANA, Atti R. Ist. Ven. (7) **1.** 1173. 1890; **2.** 987. 1891; Beibl. **15.** 333. 1891; **18.** 434. 1894. — [5] A. WINKELMANN, Ann. d. Phys. **17.** 589. 1905.

des Rohres. Um größere Drucke als 1 Atmosphäre verwenden zu können, wurde bei a eine U-Röhre angeschmolzen. Es zeigte sich, wie auch die Versuche von BELLATI und LUSSANA ergaben, daß die Diffusion durchaus nicht der Druckdifferenz außen und innen proportional ist, vielmehr erwies sie sich innerhalb der Beobachtungsgrenzen 0—89 cm Hg als von dem Drucke im Innern des Eisenzylinders unabhängig. Als der Apparat passend abgeändert war, zeigte sich die Diffusion auch als unabhängig von dem äußeren Drucke des Wasserstoffes, mochte er $^1/_2$ oder 1 Atmosphäre betragen. Die Beobachtungen ließen sich darstellen unter der Annahme, daß der wirksame Druck bei der Diffusion konstant und sehr groß sei, und zwar nach der Genauigkeitsgrenze der Beobachtungen, mindestens gleich 58 Atmosphären.

Indem WINKELMANN das Gefäß mit Natronlauge auf höhere Temperaturen, etwa zwischen 15—60° C, brachte, fand er eine sehr starke Zunahme, die Diffusion ergab sich mindestens T^5 proportional.

Bei konstanter Temperatur wuchs die Diffusion langsamer als die Stromstärke und war der wirksamen Potentialdifferenz annähernd proportional.

Diese Erscheinungen und die angeführte Beobachtung von BELLATI und LUSSANA, daß noch Diffusion von außen nach innen bei einem Innendrucke von 20 Atmosphären und einem Außendrucke von 1 Atmosphäre stattfand, lassen sich nach WINKELMANN verstehen, wenn man das Gas als in dem Eisen dissoziiert annimmt und die Diffusion als unter dem Innendrucke vor sich gehend denkt, der sehr groß werden kann.

Nach allen angeführten Versuchen über die Diffusion von Gasen durch Metalle besteht ein Zusammenhang zwischen dem Absorptionsvermögen und der Durchlässigkeit der Metalle für Gase, da die am leichtesten absorbierbaren Gase auch am besten durch heiße Metalle hindurchdiffundieren. Heißes Platin und Palladium kann, wie GRAHAM[1] und RAMSAY[2] hervorgehoben und RANDALL[3] für Pt sorgfältig untersucht hat, als semipermeable, nur für H durchlässige Wand angesehen werden. Endlich wird man annehmen dürfen, daß die Gase im dissoziierten Zustand durch die Metalle hindurchgehen.

Außer den Metallen zeigen sich auch Gefäße von Glas oder Quarz bei höheren Temperaturen für Gase durchlässig.[4]

Über die Diffusion durch Gelatine oder Gallerte s. unten.

5. Diffusion durch Flüssigkeiten.

Die allmähliche Verbreitung eines Gases (CO_2) in einer Flüssigkeit (H_2O) ist zuerst von GRAHAM[5] (1850) untersucht worden. Er sättigte das Wasser in einer Flasche mit Kohlensäure und schob über den abgeschliffenen Rand der Flasche eine ihr gleiche, deren Wasser kohlensäurefrei war. Nach einiger Zeit prüfte er das Wasser der oberen Flasche auf seinen Gehalt an Kohlensäure und fand, daß die Bewegung der Kohlensäure durch das Wasser sehr langsam vor sich geht und nicht merklich beeinflußt wird, wenn ein anderes Gas, z. B. Stickoxydul, in dem Wasser aufgelöst ist. 1875 verfolgte EXNER[6] die Diffusion von Gasen und Dämpfen durch eine Seifenlamelle, 1877 PRANGHE[7] durch Leinöl. VON WROBLEWSKI[8] faßte (1878) die Ausbreitung der Gase in einer Flüssigkeit als eine der

[1] TH. GRAHAM, l. c. — [2] W. RAMSAY, l. c. — [3] W. W. RANDALL, Amer. Chem. Journ. **19.** 682. 1899. — [4] S. z B. P. VILLARD, C. R. **130.** 1752. 1900. — D. BERTHELOT, Ann. chim. phys. (8) **5.** 145 u. s. w. 1905. — [5] TH. GRAHAM, Phil. Trans. 1850. p 1 u. 905; 1851. p. 483; LIEBIGS Ann. **77.** 56 u. 129. 1851. — [6] FR. EXNER, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **70.** (II) 465. 1875; **75.** 263. 1877; auch POGG. Ann. **155.** 321 u. 443. 1875. — [7] J. PRANGHE, Diss. Bonn 1877. — [8] S. VON WROBLEWSKI, WIED. Ann. **2.** 481. 1877; **4.** 268. 1878; **7.** 11. 1879; **8.** 29. 1879.

Verbreitung der Wärme in einem Leiter analoge Erscheinung auf, die nach der FOURIERschen Theorie der Wärmeleitung behandelt werden kann. Gleichzeitig zeigte STEFAN[1] (1878), daß seine Theorie der Diffusion, die zu Gleichungen derselben Form wie die FOURIERsche Theorie der Wärmeleitung führte, die Diffusion von Gasen durch Wasser oder Alkohol gut darstelle. Weitere Untersuchungen über die Diffusion von Gasen und Dämpfen durch Wasser, Alkohol oder Salzlösungen haben JOHANNES MÜLLER[2], HÜFNER[3], ARDELT[4] und MACHE[5] angestellt. HÜFNER[6] und HAGENBACH[7] untersuchten auch die Ausbreitung von Gasen in Gallerte.

a) Diffusion durch Flüssigkeitslamellen.

Nachdem schon DRAPER[8] und MARIANINI[9] qualitative Beobachtungen über den Durchgang von Gasen durch Flüssigkeitslamellen gemacht hatten, untersuchte EXNER[10] die Diffusion verschiedener Gase gegen Luft und gegeneinander durch eine Seifenlamelle in folgender Weise: Die Lamelle wurde in ein weites, geteiltes, vertikales Glasrohr gesogen, das an einem Ende offen, am anderen Ende durch eine Metallplatte geschlossen war.

Durch die Metallplatte trat ein kurzes Kapillarrohr, das bis zur inneren Fläche der Platte ging, ohne hervorzuragen. Auf dem anderen Ende der Kapillaren saß ein Kautschukschlauch, den ein Quetschahn unmittelbar an dem Kapillarrohre abschloß. Die sehr leichte Lamelle folgte in der weiten Glasröhre, deren Wände mit Seifenwasser benetzt waren, dem kleinsten Überdrucke. Man brachte die Lamelle an einen bestimmten Teilstrich des Glasrohres, so daß das durch sie und den Hahn abgesperrte Luftvolumen unter Atmosphärendruck stand. An der anderen Seite der Lamelle floß, auch unter Atmosphärendruck, ein kontinuierlicher Strom des zu untersuchenden Gases. Sobald die Diffusion durch die Lamelle begann, verschob diese sich und kam erst zur Ruhe, wenn alle Luft durch das Gas ersetzt war. Der Anfangs- und Endstand der Lamelle gaben direkt die Luft- (L) und Gasvolumina (G), die sich bei der Diffusion austauschten.

Durch CO_2, H_2S NH_3 wurden die Lamellen sehr schnell zerstört, deshalb konnte EXNER G und L nur bestimmen, indem er in einer flachen, zum Teil mit Seifenlösung gefüllten Schale, auf deren Boden sich eine Millimeterskale befand, über der Lösung Blasen mit den genannten Gasen gefüllt erzeugte. Diese nehmen sehr schnell an Größe ab bis zu einem kleinen konstanten (mit Luft erfüllten) Volumen. G und L ergab sich dann wenig genau aus den an der Skala abgelesenen Werten der Blasendurchmesser. Ähnliche Beobachtungen stellte EXNER[11] über die Diffusion von Dämpfen an, indem er das Diffusionsrohr mit der Lamelle in eine weite Flasche tauchen ließ, aus der der Dampf aufstieg.

Der Quotient G/L zeigte sich merklich proportional der Größe: $\alpha/\sqrt{\delta}$, wo α der Absorptionskoeffizient der Seifenlösung (H_2O) für das Gas oder den Dampf, δ die Dichte der Gase und Dämpfe ist. Setzt man $\alpha/\sqrt{\delta}$ für Luft $= 1$ und benutzt die von BUNSEN bestimmten Absorptionskoeffizienten, so gibt folgende Tabelle eine Übersicht der Resultate:

[1] J. STEFAN, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **77.** (II) 371. 1878. — [2] JOHANNES MÜLLER, WIED. Ann. **43.** 554. 1891. — [3] G. HÜFNER, WIED. Ann. **60.** 134. 1897; Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 227. 1898. — [4] E. ARDELT, Diss. Münster 1904. — [5] H. MACHE, Phys. Ztschr. **7.** 316. 1906. — [6] G. HÜFNER, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 227. 1898. — [7] A. HAGENBACH, WIED. Ann. **65.** 673. 1898. — [8] J. W. DRAPER, POGG. Ann. **43.** 88. 1838; aus Phil. Mag. (3) **11.** 559. 1837. — [9] MARIANINI, POGG. Ann. **65.** 159. 1895; aus Ann. chim. phys. (3) **9.** 382. 1843. — [10] FR. EXNER, l. c. — [11] FR. EXNER, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **75.** (II) 263. 1877.

	Gase bei 13—18° C								Dämpfe bei 22° C			
	Luft	N	O	Leuchtgas	H	CO_2	H_2S	NH_3	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Alkohol	Benzin
$\frac{G}{L}$	1	0,86	1,95	2,27	3,77	47,1	165	46000	3,9	3,3	0,98	0,13
$\frac{\alpha}{\sqrt{\delta}}$	1	0,85	1,60	2,12	3,89	45,1	163,3	54450	3,8	3,5	1,0	0,11

Die genaue Übereinstimmung bei H_2S ist eine zufällige.

PRANGHE[1] bestätigte diese Proportionalität und erhielt bei sorgfältiger Reindarstellung von O bessere Übereinstimmung für O als EXNER. Dagegen fand sich für eine Lamelle aus Leinöl das Gesetz nicht bestätigt.

Nach diesen Versuchen scheint die Diffusion von Gasen durch eine dünne Flüssigkeitshaut so vor sich zu gehen, daß zuerst die an das Gas grenzende Fläche der Flüssigkeit sich mit dem Gase sättigt und dieses dann durch die Flüssigkeit wie durch einen porösen nicht absorbierenden Körper hindurchgeht.

b) Diffusion durch dickere Flüssigkeitsschichten.

Die Diffusion eines Gases durch dickere Schichten einer Flüssigkeit hat STEFAN[2] theoretisch und experimentell verfolgt unter der Voraussetzung, daß die Differentialgleichung (3) p. 1417, die, wie wir später sehen werden, ebenso für die Bewegung eines Salzes in seinem Lösungsmittel gilt, auch hier anzuwenden sei.

Ist also ϱ die Dichte des Gases am Orte x eines zylindrischen Gefäßes mit Flüssigkeit, durch welche Gas diffundiert, so gilt nach dieser Annahme die Gleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2} \quad . \tag{1}$$

Wird an einem Ende $x = 0$ des Gefäßes die Dichte ϱ stets konstant $= a$ erhalten und ist für $t = 0$ und alle positiven x, $\varrho = 0$, so wird das Integral von (1):

$$\varrho = a\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-\eta^2} d\eta\right] \quad ,$$

wo die Flüssigkeitssäule als unendlich lang betrachtet wird. Die durch die Trennungsebene von Gas und Flüssigkeit gehende Gasmenge ist folglich

$$M = - Q \int_0^t k \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_{x=0} dt$$

oder

$$M = 2 a Q \sqrt{\frac{k t}{\pi}} \quad , \tag{2}$$

wenn Q den Querschnitt bezeichnet. Führt man das Volumen V des Gases und seinen Absorptionskoeffizienten α (bei der Versuchstemperatur) ein, so wird, da $M = V \cdot \delta$; $a = \alpha \cdot \delta$; (2) zu:

[1] J. PRANGHE, l. c. — [2] J. STEFAN, l. c.

(2a) $$V = 2\alpha Q\sqrt{\frac{kt}{\pi}} \quad .$$

Ist das Gefäß nicht unendlich lang, sondern hat es die Länge l, so tritt für $x = l$ eine Grenzbedingung ein.

Um die Diffusion von Kohlensäure durch Wasser oder Alkohol zu untersuchen, wurden enge Glasröhren von höchstens 2,7 mm Durchmesser im Lichten mit CO_2 gefüllt und an beiden Enden zugeschmolzen, dann das eine Ende unter der Flüssigkeit abgebrochen, so daß ein Flüssigkeitsfaden von passender Länge in die Röhre eintrat und nun dessen Bewegung beobachtet, wenn die Röhre vertikal stand oder horizontal gelegt war, wobei wegen ihres geringen Querschnitts sich der Faden zusammenhängend erhielt. Diese Bewegung maß direkt die in die Flüssigkeit eintretenden Mengen des Gases. Bei den Versuchen grenzt die eine Seite der Flüssigkeit an die Kohlensäure, die andere an die freie Atmosphäre, deren Druck den Faden so verschiebt, daß die Kohlensäure stets unter demselben Drucke steht, d. h. die Dichte des Gases an der Grenzschicht $x = 0$ stets konstant bleibt. Für das andere Ende $x = l$ der Flüssigkeit darf man $\varrho = 0$ für jedes t setzen, da die CO_2 mit sehr viel größerer Geschwindigkeit sich in der Luft verbreitet als in der Flüssigkeit. Die Lösung von (1), welche diesen Bedingungen genügt, ist:

$$\varrho = a\left(1 - \frac{x}{l}\right) - \frac{2a}{\pi}\left(\sin\frac{\pi x}{l} e^{-\frac{\pi^2 kt}{l^2}} + \frac{1}{2}\sin\frac{2\pi x}{l} e^{-\frac{4\pi^2 kt}{l^2}} + \frac{1}{3}\sin\frac{3\pi x}{l} e^{-\frac{9\pi^2 kt}{l^2}} + \ldots\right),$$

woraus für $Q = 1$ folgt:

(3) $$M = \frac{akt}{l} + \frac{2al}{\pi^2}\left(\frac{\pi^2}{6} - e^{-\frac{\pi^2 kt}{l^2}} - \frac{1}{4}e^{-\frac{4\pi^2 kt}{l^2}} - \ldots\right) \quad .$$

Setzt man $z = \pi^2 kt/l^2$ und vergleicht den Wert der Lösung (3), welche genau den Versuchsbedingungen entspricht, mit dem Werte der Lösung (2), bei der die Flüssigkeitssäule als unendlich lang angesehen wurde, so zeigt sich, daß erst für $z = 4$ die beiden Werte um $2\,^0/_0$ voneinander abweichen. Man darf demnach bei der geringen Genauigkeit der Versuche die Formel (2) in den meisten Fällen unbedenklich anwenden. Die Beobachtungen ergaben nun in der Tat, daß die Diffusion von CO_2 durch Wasser und Alkohol nach Formel (2) verlief, indem die durch die Trennungsebene der CO_2 und der Flüssigkeit tretende Gasmenge der Quadratwurzel aus der Zeit proportional war.

Eine andere Art der Prüfung der Theorie ergibt sich aus der Gleichung (3). Mit wachsender Zeit nähert sich M der Grenze $M = akt/l + al/3$, d. h.

(4) $$\frac{dM}{dt} = \frac{ak}{l} \quad \text{oder} \quad \frac{dV}{dt} = \frac{\alpha k}{l} \quad ,$$

und dieser Beharrungszustand wird um so eher erreicht werden, je kleiner l ist. Wurde bei den Beobachtungen nun gerade so verfahren, wie vorher, so erwiesen sich die Produkte aus den Verschiebungen des Flüssigkeitsfadens in seine Längen, d. h. die Größen $dM \cdot l$ für gleiche Zeiträume merklich konstant, wie es (4) fordert. Der Fehler, den die Verdampfung der Flüssigkeit in die Luft bewirkt, wurde dadurch verkleinert, daß man den Flüssigkeitsfaden schon bei Beginn des Versuchs tiefer in die Röhre brachte.

Ebenso, wie CO_2 aus dem durch die Flüssigkeit abgeschlossenen Raume in die Luft diffundiert, mußte umgekehrt Luft in diesen Raum gelangen und das Verhältnis zwischen dem anfänglichen CO_2-Volumen V zu dem nach Beendigung der Diffusion eingeschlossenen Luftvolumen V' dient zu folgenden Schlüssen. Hat man mehrere Gase in dem Volumen V durch den Flüssigkeitsfaden abgesperrt,

bedeuten a_1 und a_1' u. s. w. die Dichten des ersten u. s. w. Gases in der ersten und zweiten Grenzschicht der Flüssigkeit, so hat man nach Analogie mit (4) die Gleichungen

$$\frac{dM_1}{dt} = \frac{k_1(a_1 - a_1')}{l} \quad ; \quad \frac{dM_2}{dt} = \frac{k_2(a_2 - a_2')}{l} \quad \text{u. s. w.}$$

Sind p_1, p_2 u. s. w. bezw. p_1', p_2' u. s. w. die Partialdrucke des ersten, zweiten u. s. w. Gases in den beiden Grenzschichten der Flüssigkeit; δ_1, δ_2 u. s. w. die Dichten der Gase bei dem Gesamtdruck p; α_1, α_2 die Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeit für diese Gase, so ist

$$M_1 = V\frac{p_1\delta_1}{p} \quad ; \quad M_2 = V\frac{p_2\delta_2}{p} \quad \ldots \quad ;$$

$$a_1 = \alpha_1\frac{p_1\delta_1}{p} \quad ; \quad a_2 = \alpha_2\frac{p_2\delta_2}{p} \quad \ldots \quad ; \quad a_1' = \alpha_1\frac{p_1'\delta}{p} \quad \text{u. s. w.}$$

Es wird also:

$$\frac{d(Vp_1)}{dt} = -\frac{\alpha_1 k_1}{l}(p_1 - p_1') \quad ; \quad \frac{d(Vp_2)}{dt} = -\frac{\alpha_2 k_2}{l}(p_2 - p_2') \quad \text{u. s. w.}$$

Bleibt der Gesamtdruck p der Gase innerhalb und außerhalb der Flüssigkeit konstant, d. h. $p_1 + p_1 + \ldots = p = p_1' + p_2' + \ldots$, so folgt aus den beiden letzten Gleichungen das Integral:

$$V\left(\frac{p_1}{\alpha_1 k_1} + \frac{p_2}{\alpha_2 k_2} + \ldots\right) = \text{const} \quad .$$

Sind p_1, p_2 u. s. w. für den Anfang des Versuchs gegeben, so liefert diese Gleichung das Verhältnis V/V'. Bei den Versuchen diffundierte CO_2 durch Alkohol gegen Luft, d. h. gegen ein Gemenge von O und N. Es ist ferner $p_1 = p$, $p_2 = p_3 = 0$ am Anfang des Versuchs, wo nur CO_2 im Volumen V' vorhanden war, am Ende ist $p_1 = 0$, $p_2 = 0{,}21\,p$, $p_3 = 0{,}79\,p$; also:

$$\frac{V}{V'} = \alpha_1 k_1\left(\frac{0{,}739}{k_2} + \frac{6{,}529}{k_3}\right) \quad ,$$

wenn man α_2 und α_3 nach BUNSEN einsetzt.

Nimmt man, was wohl näherungsweise richtig, $k_2 = k_3$ an und setzt den von BUNSEN bestimmten Wert von α_1 ein, so ergibt ein Vergleich der Beobachtungen mit dieser Formel, daß $k_1 = 0{,}796\,k_3$ bei $12{,}5^0$ und $k_1 = 0{,}813\,k_3$ bei 17^0, d. h. k_1 ist kleiner wie k_3, während die Absorptionskoeffizienten von H_2O für CO_2 und N bei $12{,}5^0$ etwa $\alpha_1 = 3{,}349$ und $\alpha_3 = 0{,}121$ nach BUNSEN betragen. Es ist demnach der Diffusionskoeffizient eines Gases nicht durch seine größere oder geringere Absorptionsfähigkeit bestimmt. Ebenso ergab sich für Alkohol, daß der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff mehr als doppelt so groß war wie der des Stickstoffs, während Wasserstoff viel weniger von Alkohol absorbiert wird als Stickstoff. Aus der Formel (2) und (4) läßt sich der absolute Wert des Diffusionskoeffizienten berechnen; denn ist δ die Dichte des Gases bei dem normalen Drucke p, so wird $M = V\delta$, und $a = \alpha\delta$ und setzt man das ein, so ergeben sich nach STEFANs Versuchen:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Diffusionskoeffizient } CO_2\text{—}H_2O = 0{,}000016\,\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \\ \quad\text{„} \qquad\qquad \text{„} \quad CO_2\text{— Alkohol} = 0{,}000031\,\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \end{array}\right\} \text{für } 16\text{—}17^0\,\text{C} \quad .$$

Bei der Bestimmung des letzteren ist auch die Gegendiffusion von Luft durch Alkohol berücksichtigt. STEFAN schließt aus diesen Untersuchungen, daß die rein physikalische Theorie der Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten, wie sie von ihm nach Analogie mit FOURIERS Theorie der Wärmeleitung entwickelt wurde, den Beobachtungen entspricht, daß also sich zuerst die Oberflächenschicht der Flüssigkeit mit dem Gase sättigt und sich dann im Innern das Gas von Schicht zu Schicht von den Orten, wo es größere Dichte hat, zu denen geringerer Dichte verbreitet.

Schon vor STEFAN hat VON WROBLEWSKI[1] die Annahme gemacht, daß sich ein Gas nach der FOURIERschen Theorie in einer Flüssigkeit verbreite und hatte zu dem Zwecke die Formel (2) benutzt. Er versuchte die über dem Flüssigkeitszylinder befindliche Kohlensäure immer unter demselben Drucke zu halten, indem er sie nach Maßgabe ihrer Absorption durch die Flüssigkeit zusammendrückte. Es gelang ihm aber nicht, für Wasser und CO_2 die Richtigkeit der Formel (2) nachzuweisen, da das mit CO_2 beladene Wasser schwerer wurde und der Schwere folgend untersank, also Strömungen durchaus den Diffusionsprozeß verdeckten. Diese Störungen wurden sehr vermindert, wenn VON WROBLEWSKI Kochsalzlösung statt Wasser benutzte, deren Zähigkeit und geringe Absorption der CO_2 die Strömungen so verlangsamten, daß das FOURIERsche Gesetz zur Geltung kam. Es ergab sich für konzentrierte NaCl-Lösung und CO_2 $k = 0{,}0000091\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{sec}$ bei ca. 2^0. Später versuchte dann VON WROBLEWSKI[2] für Wasser und CO_2 in den ersten Minuten des Versuchs die Größe k nach Formel (2) zu bestimmen; in dieser kurzen Zeit sollen die Strömungen noch nicht merklich geworden sein. Die so gewonnenen Resultate ergaben $k > 0{,}000022\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{sec}$, doch weichen die Beobachtungen sehr voneinander ab und sind nicht geeignet, die Richtigkeit der Theorie zu prüfen. — ARDELT[3] hat die Diffusion von Luft, Sauerstoff und Stickstoff durch drei verschieden konzentrierte Lösungen von NaCl untersucht und sie nach Formel (2) berechnet. Er findet für die Diffusionskoeffizienten zwischen den Temperaturen von etwa $16-20^0$ C für die drei Gase Werte, die ungefähr zwischen

$$k = 0{,}00001\ \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{sec}} \qquad \text{und} \qquad k = 0{,}00002\ \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{sec}}$$

liegen.

Die STEFANsche Formel (4), die voraussetzt, daß ein stationärer Zustand eingetreten sei, benutzte auch HÜFNER[4], um seine Versuche zu berechnen. Sein Apparat bestand meist aus einem an beiden Seiten offenen und kalibrierten U-Rohr, in dessen einem (rechten) Schenkel eine etwa 0,5 mm dicke Hydrophanplatte angebracht war, über der die Wasserschicht (0,5—2 cm dick) lagerte, durch die die Diffusion geschah. In der Biegung des Rohres war Quecksilber und in dem linken Schenkel konnte Quecksilber nachgegossen werden, um das Gas unter annähernd gleichem Drucke zu erhalten. Zwischen der rechten Quecksilberkuppe und der Hydrophanplatte befand sich das schwerere Gas (CO_2, NO, O), über der Wassersäule strömte langsam das leichtere Gas (N, mit Wasserdampf beladene Luft). An der Teilung des Rohres konnten die durch den Hydrophan und die Wassersäule ausgetretenen Gasmengen bestimmt werden; war die Gegendiffusion von außen nach innen zu berücksichtigen, so ergab die Analyse des nach dem Versuch noch vorhandenen Gases ihren Betrag. Der Einfluß des Hydrophans konnte durch Messungen mit zwei verschiedenen Wasserhöhen bestimmt werden. Der ganze Apparat befand sich in einem Wasserbad von möglichst konstanter Temperatur. Aus solchen und ähnlichen Versuchen findet HÜFNER bei etwa 16^0 C für die Diffusion im Wasser:

[1] S. VON WROBLEWSKI, WIED. Ann. **2.** 481. 1877. — [2] S. VON WROBLEWSKI, WIED. Ann. **4.** 268. 1878; **7.** 11. 1879; **8.** 29. 1879. — [3] E. ARDELT, Dissert. Münster 1904. — [4] G. HÜFNER, WIED. Ann. **60.** 134. 1897; Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 227. 1898.

	CO_2	N	O	N_2O	Cl	NH_3 [1]	
k	0,0000159	0,0000200	0,0000187	0,0000156	0,0000127	0,0000128	$\frac{cm^2}{sec}$
$k \cdot \sqrt{m}$	0,000106	0,000105	0,000105	0,000103	0,000106	0,000053	

Ob der stationäre Zustand bei allen Versuchen erreicht war, ist freilich zweifelhaft. Für die ersten fünf Gase findet sich EXNERs Satz, daß k umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte, also auch aus dem Molekulargewicht (m) ist, bestätigt. Nimmt man nach VOIGTLÄNDER[2] an, daß die Abhängigkeit des k von der Temperatur sich durch $k_t = k_0(1 + \beta t)^2$ darstellt, so findet HÜFNER, allerdings nur aus Beobachtungen zwischen 8 und 15° C: $\beta = 0{,}0126$. — Versuche mit Wasserstoff ergaben kein eindeutiges Resultat. —

Die Erscheinung, daß Luftbläschen, die an dem Boden oder den Wänden eines mit Wasser gefüllten Gefäßes sitzen, allmählich kleiner werden und verschwinden, führt MACHE[3] auf die Diffusion der, unter höherem als dem Atmosphärendrucke stehenden, Luft in den Bläschen durch das Wasser zurück und berechnet daraus für Luft bei etwa 17° C: $k = 0{,}0000197$ cm²/sec in guter Übereinstimmung mit den oben angeführten Zahlen für N und O.

c) Diffusion durch Gelatine oder Gallerte.

Um für Wasserstoff womöglich einen genaueren Wert zu erhalten als dies bei Benutzung von Wasser möglich war, verwandte HÜFNER[4] in seinem Apparat 2%ige Agargallerte statt Wasser; so fand er für 10° C: $k = 0{,}0000434$ cm²/sec, aber auch dieser Wert soll mehr die Größenordnung von k als eine genaue Bestimmung darstellen. Ebenso bestimmte HÜFNER endlich die Abhängigkeit des k von der Temperatur für die Diffusion der CO_2 durch Agargallerte. Aus Beobachtungen zwischen 10—20° C ergab sich, wenn man wieder $k_t = k_0(1 + \beta t)^2$ setzte, $\beta = 0{,}010295$.

Die Diffusion durch 20%ige Gelatine hat HAGENBACH[5] für verschiedene Gase bestimmt. Die Gelatine wurde in 956 kreisrunde Löcher einer etwa 1 cm dicken horizontalen Metallplatte gefüllt, die zwei Blechkasten voneinander abschloß. In beiden Kästen war dasselbe Gas, unten aber unter etwa 30 cm Hg Überdruck. Die an einem Manometer ablesbare Druckdifferenz wurde während des Versuchs, durch Nachfüllen von Quecksilber in ein mit dem unteren Kasten verbundenes Gefäß, konstant gehalten. Der ganze Apparat befand sich in einem Wasserbade von möglichst konstanter Temperatur.

Ein Vorversuch mit CO_2 zeigte, daß die Diffusionsgeschwindigkeit durch Gelatine kleiner war als durch Wasser und mit wachsendem Gelatinegehalt abnahm. Die Absorptionskoeffizienten (α) für Gelatine waren nach den nicht sehr genauen Versuchen nur so wenig von denen für Wasser verschieden, daß bei der Berechnung von k die von BUNSEN für Wasser bestimmten α Werte benutzt wurden. Bei den Beobachtungen wartete man, bis der Zustand stationär geworden war, so daß Gleichung (4) von STEFAN angewandt werden konnte. Es fand sich bei 14 bis 15° C; NH_3 bei 17° C und mit etwas anderer Versuchsanordnung:

---

[1] JOHANNES MÜLLER (WIED. Ann. **43**. 554. 1891) fand einen sehr unwahrscheinlichen, etwa 15 mal größeren Wert von k für NH_3 in Wasser. — [2] F. VOIGTLÄNDER, Ztschr. f. phys. Chem. **3**. 316. 1889. — [3] H. MACHE, Physik. Ztschr. **7**. 316. 1906. — [4] G. HÜFNER, Ztschr. f. phys. Chem. **27**. 236. 1898. — [5] A. HAGENBACH, WIED. Ann. **65**. 673. 1898.

	CO_2	N_2O	NH_3	H_2S	H	
k	0,00000978 0,00000891 bei 0° C	0,00000734	0,0000184	0,0000114	0,0000341	$\frac{cm^2}{sec}$
$k \cdot \sqrt{m}$	0,0000649	0,0000487	0,0000759	0,0000665	0,0000482	

Für Sauerstoff ergab sich ein abnorm hoher Wert ($k = 0,0000878$), der vielleicht durch chemische Einwirkung des O auf die Gelatine hervorgerufen war. —

Bei allen Versuchen über die Diffusion von Gasen durch Wasser und Gallerte hat sich die Exnersche Regel, wonach die Diffusionskoeffizienten der Gase der Quadratwurzel aus (den Dichten) dem Molekulargewicht (m) umgekehrt proportional sein sollen, zwar in vielen, aber durchaus nicht in allen Fällen als gültig erwiesen.

Daß die Masse und das Volumen einer Molekel sowohl für die Diffusion eines Gases als einer flüssigen Lösung bei ihrer Bewegung durch eine Flüssigkeit von großem Einfluß ist, scheint von vornherein einleuchtend. Es sind deshalb viele Versuche gemacht worden, den Diffusionskoeffizienten k mit diesen Größen gesetzmäßig zu verknüpfen, alle so gewonnenen Sätze haben aber nur angenäherte Gültigkeit und beziehen sich meist nur auf einzelne Gruppen von Stoffen. So z. B. sollen nach Euler[1] die drei Halogene: Chlor, Brom, Jod ein konstantes Produkt von $k \cdot \sqrt{m}$ für jedes Lösungsmittel ergeben, das für Wasser aber gleich 10, für Benzol gleich 22, für Schwefelkohlenstoff gleich 40 ist.

Walden[2] findet, daß für ein gegebenes Halogen $k \cdot \eta = \text{const}$, wo η die innere Reibung, und unabhängig von dem Lösungsmittel sei, während in allen Lösungsmitteln und für alle Halogene

$$k \cdot \eta \cdot \sqrt{m} = 0,146$$

sein soll.

Ebenso weisen Euler[3] und Thovert[4] darauf hin, daß für die untersuchten Nichtelektrolyte $k \cdot \sqrt{m}$ ein nicht sehr veriabeles Produkt ergäbe und Sutherland[5] sucht eine Beziehung zwischen k und dem Volumen des gelösten Molekels wahrscheinlich zu machen.

d) Diffusion, bewirkt durch Temperaturdifferenzen in einer Flüssigkeitssäule.

Ist eine vertikale Flüssigkeitssäule mit einem Gase gesättigt und hat sie anfänglich überall gleiche Temperatur, so ändert sich die Konzentration dieser Gaslösung nach Versuchen von van Berchem[6], wenn die Säule oben dauernd erwärmt und unten auf kühlerer, konstanter Temperatur gehalten wird und zwar wird die Konzentration in dem kalten Teile größer als in dem warmen. Man kann also von einer Diffusion des gelösten Gases von den warmen zu den kalten Stellen sprechen. Die Versuche wurden mit Lösungen von HCl oder NH_3 in 30 cm langen Röhren angestellt, sie dauerten 13 bis 46 Tage, während deren die Temperatur oben auf 50° und unten auf 15° C gehalten wurde, und nach denen man den warmen und den kalten Teil der Flüssigkeit getrennt ausfüllte und auf ihren Gasgehalt untersuchte. Für Ammoniak waren die Versuchsresultate nicht so eindeutig und befriedigend wie für HCl. Eine ähnliche Erscheinung ist schon viel früher bei Salzlösungen beobachtet.

---

[1] H. Euler, Wied. Ann. **63.** 273. 1897. — [2] P. Walden, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 77. 1906; s. auch Ztschr. f. phys. Chem. **54.** 129. 1906. — [3] H. Euler, l. c. — [4] J. Thovert, C. R **135.** 579. 1902. — [5] W. Sutherland, Phil. Mag. (6) **9.** 781. 1905. — [6] P. van Berchem, Arch. de Genève (2) **23.** 70. 1890.

II. Diffusion von Flüssigkeiten.

1. Freie Diffusion.

Der Name rührt von FRANKENHEIM[1] (1835) her und ist übertragen von der analogen Erscheinung für Gase, die Diffusionserscheinungen selbst waren aber schon viel früher, z. B. BERTHOLLET (1803), PAROT (1815) bekannt. Eingehendere Untersuchungen lieferte zuerst GRAHAM[2] (1850—51), FICK[3] (1855) entwickelte dann eine Theorie der Erscheinungen unter der Annahme, daß die freie Diffusion einer Flüssigkeit in die andere (meist einer Salzlösung in ihr Lösungsmittel) nach denselben Gesetzen geschähe wie die Verbreitung der Wärme in den Leitern. Nach dieser Hypothese berechneten SIMMLER und WILD[4] (1857) und BEEZ[5] (1859) einige Versuchsanordnungen, dabei schlugen die ersteren optische Methoden der Untersuchung vor. Solche Hilfsmittel wandten HOPPE-SEYLER[6], E. VOIT[7] (1867) und JOHANNISJANZ[8] (1877) später an, aber schon 1878 zeigte STEFAN[9] die große Ungenauigkeit ihrer Methoden und berechnete aus GRAHAMs Versuchen den Diffusionskoeffizienten für eine Anzahl von Stoffen in Lösungen von Wasser oder Alkohol und fand dabei die FICKsche Annahme bestätigt. Auf elektrischem Wege suchte H. F. WEBER[10] 1879 eine scharfe Prüfung der FICKschen Anschauungen vorzunehmen, deren Genauigkeit aber nach späteren Untersuchungen von SEITZ[11] fraglich geworden ist. Dann haben SCHUHMEISTER[12] (1879), LONG[13] (1880), LENZ[14] (1882), J. D. R. SCHEFFER[15] (1881 und 1884) u. a. die Abhängigkeit der Diffusion von der Natur des diffundierenden Stoffes und DE HEEN[16] die Änderung mit der Temperatur sich bemüht festzustellen, während DOJES[17] eine Übersicht und Kritik der benutzten theoretischen und experimentellen Methoden gab und neue Versuchsanordnungen vorschlug. Nachdem (1884—87) VAN'T HOFF[18] den aus Versuchen abgeleiteten Begriff des osmotischen Druckes entwickelt und seine Gesetze gefunden hatte, gelang es NERNST[19] (1887) eine Molekulartheorie der Diffusion aufzustellen, die einen neuen Anstoß zu Untersuchungen in unserem Gebiete gab. Folgerungen aus dieser Theorie prüften u. a. WIEDEBURG[20], ARRHENIUS[21], ABEGG[22], BEHN[23], BOSE[24], ÖHOLM[25] u. a.

Eine neue optische Methode, die nicht von den Bedenken STEFANs getroffen wurde und genauere Werte des Diffusionskoeffizienten k lieferte als die meisten früheren Anordnungen, entwickelte WIENER[26] (1893); ihm folgte THOVERT[27] auf diesem Wege und HEIMBRODT[28] benutzte WIENERs Methode zu sorgfältiger Bestimmung von k und dessen Abhängigkeit von der Konzentration.

---

[1] M. L. FRANKENHEIM, Die Lehre von der Kohäsion. Breslau 1835. — [2] TH. GRAHAM, Phil. Trans. 1850. p. 1 u. 905; 1851. p. 483; auch LIEB. Ann. **77.** 56 u. 129. 1851. — [3] A. FICK, POGG. Ann. **94.** 59. 1855. — [4] TH. SIMMLER u. H. WILD, POGG. Ann. **100.** 217. 1857. — [5] BEEZ, Ztschr. f. Math. u. Phys. von SCHLÖMILCH **4.** 212. 1859; **7.** 227. 1862; **10.** 358. 1865. — [6] HOPPE-SEYLER, Medic. chem. Unters. **1.** 1. 1867. — [7] E. VOIT, POGG. Ann. **130.** 227 u. 393. 1867. — [8] A. JOHANNISJANZ, WIED. Ann. **2.** 24. 1877. — [9] J. STEFAN, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **78.** (II) 957. 1878; **79.** (II) 161. 1879. — [10] H. F. WEBER, WIED. Ann. **7.** 469. 536. 1879. — [11] W. SEITZ, WIED. Ann. **64.** 759. 1898. — [12] J. SCHUHMEISTER, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **79.** (II) 603. 1879. — [13] J. H. LONG, WIED. Ann. **9.** 613. 1880. — [14] R. LENZ, Mém. de l'Acad. de St. Petersbourg (7) **30.** 1882. — [15] J. J. R. SCHEFFER, Chem. Ber. **15.** 788. 1882; **16.** 1903. 1883; Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 390. 1888. — [16] P. DE HEEN, Bull. de l'Acad. Roy, de Belg. (3) **8.** 219. 1884. — [17] P. H. DOJES, Dissert. Leiden 1887; Beibl. **12.** 20. 1888. — [18] J. VAN'T HOFF, Arch. néerl. **20.** 239. 1885; Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 481. 1887. — [19] W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem **2.** 611. 1888. — [20] O. WIEDEBURG, WIED. Ann. **41.** 675. 1890; Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 509. 1892; **30.** 586. 1900. — [21] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 51. 1892. — [22] R. ABEGG, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 248. 1893. — R. ABEGG u. E. BOSE, ibid. **30.** 545. 1899. — [23] U. BEHN, WIED. Ann. **62.** 54. 1897. — [24] E. BOSE, Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 658. 1899. — [25] L. W. ÖHOLM, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 309. 1904. — [26] O. WIENER, WIED. Ann. **49.** 105. 1893. — [27] J. THOVERT, C. R. **134.** 594. 826. 1902; **135.** 579. 1902; **137.** 1249. 1903; Ann. chim. phys. (7) **26.** 366. 1902. — [28] F. HEIMBRODT, Dissert. Leipzig 1903.

a) Theorie.

Schichtet man von zwei miteinander mischbaren Flüssigkeiten die leichte über die schwerere, so tritt Diffusion ein, welche (bei Ausschluß von Temperaturschwankungen) bewirkt, daß nach langer, streng genommen nach unendlich langer Zeit, eine vollständig gleichförmige Mischung der beiden Flüssigkeiten zustande kommt. Beim Studium dieses Prozesses hat man fast ausschließlich die Verbreitung eines Salzes in seinem Lösungsmittel (oder einer Säure in Wasser), d. h. die Diffusion einer konzentrierten Lösung in eine verdünntere, oder in eine solche von der Konzentration null betrachtet. Wir sprechen deshalb der Einfachheit halber im folgenden fast nur von diesem Falle. Die Aufgabe besteht hiernach darin: über eine Salzlösung von bekanntem Salzgehalt so Wasser zu schichten, daß dabei noch keine Mischung eintritt, dann die beiden Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur sich selbst zu überlassen und nach gemessenen Zeiten den Fortgang der Mischung festzustellen.

Die Theorie dieser Erscheinung ist von Fick[1], lange ehe man die Gasdiffusion genauer untersuchte, der Fourierschen Theorie der Wärmeleitung nachgebildet worden und führt also zu derselben Differentialgleichung, wie man sie bei der Gasdiffusion erhält. Geht die Diffusion in einem Gefäß von konstantem Querschnitt (Q) vor sich, so ist die Salzmenge dm, die in Richtung der positiven x, von unten nach oben, durch Q in der Zeit dt hindurchgeht:

$$dm = -kQ\frac{\partial c}{\partial x}dt \quad , \tag{1}$$

wo c die Konzentration, d. h. die Gewichtsmenge Salz in der Volumeneinheit der Lösung bezeichnet und in Richtung der positiven x abnimmt.

k heißt wieder der Diffusionskoeffizient, er ist also die Salzmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt eines Gefäßes von der Querschnitteinheit hindurchgeht, wenn die Konzentrationsdifferenz 1 für die Längeneinheit besteht.

Aus (1) folgt also die Gleichung, nach der die Diffusion vor sich geht:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial c}{\partial x}\right) \quad , \tag{2}$$

oder wenn k konstant ist:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad . \tag{3}$$

Sollte der Querschnitt des Gefäßes variabel sein, so lautet die Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{Q}\frac{dQ}{dx}\frac{\partial c}{\partial x}\right) \quad ,$$

die, wenn Q als Funktion von x bekannt ist, z. B. wenn das Gefäß Kegelform hat[2], sich integrieren läßt.

Die hier vernachlässigte Kontraktion oder Dilatation, die bei Konzentrationsänderungen einer Lösung stattfinden, hat Umow[3] zu berücksichtigen gesucht.

Diffundiert nicht eine Salzlösung in ihr Lösungsmittel, sondern diffundieren irgend zwei verschiedene Flüssigkeiten, die nicht chemisch aufeinander wirken, ineinander, so bezeichnet c die Konzentration einer der beiden Flüssigkeiten.

Ist der Diffusionskoeffizient k, wie das in der Tat die Versuche ergeben haben, keine konstante Größe, sondern eine Funktion der Konzentration, so tritt die Gleichung (2) an die Stelle von (3). Ein Integral dieser Gleichung hat

---

[1] Ad. Fick, l. c. — [2] P. H. Dojes, l. c. — [3] N. Umow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23.** 2. 335. 1891; Beibl. **16.** 180. 1892.

BOLTZMANN[1] angegeben. Zählt man die x von der anfänglichen Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten positiv nach unten, sind c_1 und c_2 die Anfangskonzentrationen über und unter dieser Fläche und hat die Diffusion noch nicht die Grenzschichten erreicht, so ist dies Integral:

$$c = c_2 - \frac{(c_2 - c_1) \int\limits_{\frac{x}{\sqrt{t}}}^{\infty} \frac{d\lambda}{k} \cdot e^{-\int\limits_0^{\lambda} \frac{\lambda\, d\lambda}{2k}}}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\lambda}{k}\, e^{-\int\limits_0^{\lambda} \frac{\lambda\, d\lambda}{k}}} \,.$$

Dabei ist das k unter dem Integral immer für den Wert $x/\sqrt{t} = \lambda$ zu verstehen. Danach ergibt sich, wenn man wieder $\lambda = x/\sqrt{t}$ setzt:

$$-\tfrac{1}{2}\lambda \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\left(k \frac{dc}{d\lambda}\right)$$

und hieraus bei konstantem t:

$$k = -\frac{1}{2t\dfrac{dc}{dx}} \int\limits_x^{\infty} \frac{dc}{dx}\, x\, dx \quad , \tag{4}$$

woraus k für die Schicht x zur Zeit t gegeben ist. Dabei müßte das Gefälle der Konzentration (dc/dx) im Diffusionsgefäß experimentell bestimmt sein, das ist bei den später anzuführenden Versuchen von WIENER der Fall, so daß Gleichung (4) gestattet das variable k aus diesen Versuchen zu finden.

Unter der Annahme, daß die aus einer Schicht höherer Konzentration in die benachbarte niederer Konzentration übertretende Salzmenge nur abhängig sei von der Konzentrationsdifferenz dieser beiden und nicht auch weiter entlegener Schichten, hat WIEDEBURG[2] die Diffusionsgleichung zu integrieren versucht. Es schreibt sich dann das Grundgesetz nicht mehr in Form von Gleichung (1), sondern als:

$$dm = -(K + \varkappa c)\, Q \frac{\partial c}{\partial x}\, dt \tag{1*}$$

und bei Berücksichtigung nur der Glieder erster Ordnung ist zu setzen:

$$k = K + \varkappa \cdot c \quad ,$$

wo K und $\varkappa$ zwei neue Konstanten sind, die an die Stelle von k treten. Gleichung (2) geht über in:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \varkappa c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \varkappa \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2$$

oder

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \varkappa \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = K \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\varkappa}{2} \frac{\partial^2 (c^2)}{\partial x^2} \quad .$$

Die letzte Gleichung hat WIEDEBURG durch ein Näherungsverfahren integriert

---

[1] L. BOLTZMANN in: HAUSMANINGER, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **86.** (II) 1073. 1882; WIED. Ann. **53.** 959. 1894. — [2] O. WIEDEBURG, WIED. Ann. **41.** 675. 1890; s. auch O. WIENER, ibid. **49.** 143. 1893.

und die beiden Konstanten K und $\varkappa$ durch Vergleichung mit der NERNSTschen Theorie (s. später) zu bestimmen und diese so zu prüfen versucht. —

Über die Diffusion eines Salzes in anfangs homogener Lösung, die unter dem Einfluß der Schwerkraft und des osmotischen Druckes sich befindet, hat DES COUDRES[1] Rechnungen angestellt. Er findet, daß die entstehenden Konzentrationsdifferenzen sich so langsam herstellen, daß sie (z. B. galvanometrisch) nur schwer beobachtbar sind.

Aus der Literatur seien noch angeführt:

K. FUCHS, Über teilweise Mischungen. EXNERS Rep. **26.** 664. 1890. — H. M. VERNON, On the law of diffusion of liquids. Chem. News **62.** 275. 1890. — G. F. BECKER, Note on computing diffusion. Am. Journ. of Sc. (4) **3.** 280. 1897. — A. GRIFFITHS, Diffusive convection. Phil. Mag. (5) **46.** 453. 1898. Note on the source of energy in diffusive convection. Ibid. (5) **47.** 522. 1899. A study of an apparatus for the determination of the rate of diffusion etc. Ibid. (5) **47.** 530. 1899. — E. SOLVAY, Über eine bei Diffusionserscheinungen anwendbare Schwerkraftsformel. Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 722. 1903.

b) Versuche zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

α) Methoden.

A. Bestimmung der Dichtigkeit in verschiedenen Höhen des Diffusionsgefäßes.

FICK[2] kittete das oben und unten offene, mit Salzlösung gefüllte Diffusionsgefäß unten in ein Reservoir mit Salz ein und stellte das Ganze in einen großen Behälter mit Wasser. Nachdem der Apparat sich längere Zeit ruhig selbst überlassen war, nahm FICK an der stationäre Zustand sei eingetreten. Dann ist $\partial c / \partial t = 0$; unten $c = c_0$ (Konzentration einer gesättigten Lösung), oben $c = 0$. In der Höhe x über dem Boden, wenn H die Höhe des Gefäßes, wird:

$$c = c_0 \frac{x}{H} \quad ,$$

c wurde durch hydrostatische Wägung eines zur Höhe x in die Lösung gesenkten Glaskügelchens gemessen. Endlich bestimmte FICK noch die Salzmenge (M), die, nach Eintreten des stationären Zustands, in der Zeit t in das äußere Gefäß übertrat, dann gibt Gleichung (1):

$$M = k \frac{Q c_0 t}{H} \quad ,$$

woraus sich k findet. Die Versuche geben nur die Größenordnung von k.

Nach THOMSON[3] kann die Dichtigkeit im Diffusionsgefäß gefunden werden, indem man Glaskügelchen oder dgl. von verschiedenem spezifischen Gewicht, das zwischen dem der Lösung und des Lösungsmittels liegt, anfangs auf der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten schwimmen läßt. Im Verlauf der Diffusion trennen sich die Kügelchen voneinander und geben durch ihre Lage das spezifische Gewicht der Mischung und dadurch deren Konzentration in den verschiedenen Schichten an. — Diese Methode benutzte später THOULET[4] zur Untersuchung der Diffusion von süßem Wasser gegen Meerwasser.

B. Bestimmung des Salzgehalts im Diffusionsgefäß oder in einzelnen Teilen desselben nach gemessener Zeit durch Analyse od. dgl.

Bei der ersten (verbesserten) Methode von GRAHAM wird ein kleines zylindrisches mit der Lösung gefülltes Gefäß in ein großes, das Lösungsmittel

[1] TH. DES COUDRES, WIED. Ann. **55.** 213. 1895. — [2] A. FICK, l. c. — [3] Siehe J. CL. MAXWELL, Theorie der Wärme, deutsch von NEESEN, p. 311. — [4] J. THOULET, C. R. **112.** 1068. 1891.

enthaltendes Reservoir so gebracht, daß die Gefäßmündung nur wenig unter dem Niveau des Lösungsmittels sich befindet. Die schwerere herausdiffundierende Lösung sinkt im großen Reservoir zu Boden, so daß die Konzentration an der Mündung des Diffusionsgefäßes stets $= 0$ gesetzt werden darf. Dies wird noch besser erreicht, wenn über die Lösung ein langsamer Strom des Lösungsmittels fließt. Die hier geltenden Anfangs- und Grenzbedingungen sind:

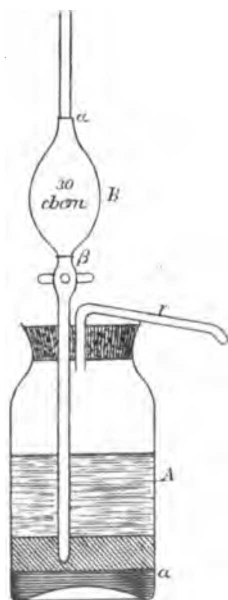
$$\text{für } t = 0: \quad c = c_0 \text{ von } x = 0 \text{ bis } x = H \quad ,$$

$$\text{für alle } t: \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \quad \text{und} \quad c = 0 \text{ für } x = H \quad .$$

Danach findet sich, solange die Diffusion noch nicht bis zum Boden des Diffusionsgefäßes fortgeschritten ist, d. h. der Zylinder als unendlich hoch angesehen werden darf, die Salzmenge, die aus dem Zylinder in das Reservoir übergetreten ist:

$$M = 2 c_0 Q \sqrt{\frac{k t}{\pi}} \quad . \tag{5}$$

Diese Versuchsanordnung wurde (modifiziert) zuerst von GRAHAM[1] angewandt, doch lassen sich aus seinen Beobachtungen keine Werte von k berechnen. Dann haben sie VON WROBLEWSKI[2], SCHUHMEISTER[3], SCHEFFER[4], WIEDEBURG[5] u. a. benutzt.



Figur 460.

Die zweite Methode von GRAHAM[6] ist vielfach verwendet worden und auch die von GRAHAM selbst nach ihr ausgeführten Versuche ermöglichten es STEFAN[7], den Wert von k für eine Anzahl von Stoffen zu berechnen. Bei ihr wird in ein zylindrisches Gefäß A eine gemessene Menge des Lösungsmittels eingefüllt und dann durch eine feine Pipette B, deren Mündung bis auf den Boden reicht, eine bestimmte Menge Lösung unter das Wasser gebracht. Nachdem die Diffusion einige Zeit (Tage, Wochen) gedauert, nimmt man die Mischung in einzelnen Partien vorsichtig heraus und bestimmt den Salzgehalt derselben. Natürlich wird für möglichst konstante Temperatur während der Diffusion gesorgt. Die Figur 460 gibt den Apparat von ARRHENIUS[8] wieder, der nach dieser Methode arbeitete. Der nicht ganz ebene Boden des Glases A, das etwa 4 cm Durchmesser hatte, ist mit Quecksilber bedeckt, bis zu dessen Oberfläche a die Pipette (B) reicht, dann werden 90 ccm des leichteren Lösungsmittels, d. h. dreimal der Inhalt der Pipette zwischen den beiden Marken α und β, eingefüllt und endlich noch 30 ccm der Lösung darunter geschichtet und B herausgezogen. Hatte die Diffusion genügend lange gedauert, so setzte man die Pipette wieder ein und verdrängte aus dem Rohre r, durch in B nachgefülltes Nitrobenzol, die Mischung in vier Portionen zu 30 ccm. Man erhielt so die vier übereinander lagernden Schichten der Mischung und untersuchte deren Salzgehalt. — Andere Beobachter verfahren etwas anders beim Zu- und Abfüllen der Flüssigkeit.

[1] TH. GRAHAM, l. c. — [2] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. **13.** 606. 1881. — [3] J. SCHUHMEISTER, l. c. — [4] J. D. R. SCHEFFER, Chem. Ber. **15.** 788. 1882; **16.** 1903. 1883. — [5] O. WIEDEBURG, WIED. Ann. **41.** 675. 1890. — [6] TH. GRAHAM, l. c. — [7] J. STEFAN, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **79.** (II) 161. 1879. — [8] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 51. 1892.

Die Berechnung der GRAHAMschen Versuche durch STEFAN gilt auch für die anderen Beobachtungen nach dieser Methode. Ist h die Höhe der Lösung von der Konzentration c_0, H die Höhe der ganzen Flüssigkeitssäule, so bestehen die Bedingungen:

für $t = 0$: $c = c_0$ von $x = 0$ bis $x = h$ und $c = 0$ von $x = h$ bis $x = H$;

für alle t: $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$, für $x = 0$ und $x = H$.

Diesen Bedingungen genügt die Lösung der Diffusionsgleichung (3):

$$c = c_0 \frac{h}{H} + \frac{2 c_0}{\pi} \sum_1^{\infty} {}_n \frac{1}{n} \sin \frac{n \pi h}{H} \cos \frac{n \pi x}{H} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 k t}{H^2}} \quad .$$

Bei der Berechnung von GRAHAMS Versuchen setzt STEFAN $h = \frac{1}{8} H$, also wird:

$$c = \frac{c_0}{8} + \frac{2 c_0}{\pi} \sum_1^{\infty} {}_n \frac{1}{n} \sin \frac{n \pi}{8} \cos \frac{n \pi x}{H} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 k t}{H^2}} \quad .$$

Der Salzgehalt m der $p$ten Schicht von der Höhe h ist also:

$$m_p = Q \int_{(p-1)h}^{ph} c\, dx \qquad (Q = \text{Querschnitt des Gefäßes}).$$

Die Reihe für c konvergiert langsam, so daß Versuche von mindestens 14 Tagen nötig sind, um aus ihr und dem gemessenen m_p ohne zu große Weitläufigkeiten k zu berechnen. Für kürzer dauernde Versuche kann man c in geschlossener Form darstellen, wenn man das Prinzip benutzt, daß die Diffusionsströme sich wie die Wellenbewegungen übereinander superponieren und an den Grenzen der Flüssigkeit total reflektiert werden. Dadurch ist man imstande, die Diffusion der Lösung von der Höhe h und des Lösungsmittels von der Höhe $H - h$ zurückzuführen auf die viel einfacher zu berechnende Diffusion unendlich langer Säulen von Salzlösung und Lösungsmittel. Wäre z. B. noch keine merkliche Salzmenge in die oberste Schicht des Lösungsmittels gedrungen, so ist nur die Reflexion der Salzteilchen am Boden des Gefäßes zu berücksichtigen und man könnte diesen Vorgang ansehen als erzeugt durch die Differenz zweier für sich bestehender Diffusionsprozesse von unendlich langen Säulen von Lösung und Lösungsmittel. Für den einen dieser Diffusionsströme fiele dabei die horizontale Grenze zwischen der unendlich langen Säule der Lösung und des Lösungsmittels mit der Grenze im Versuch zusammen, während diese Grenze für den zu subtrahierenden Teil um $2h$ tiefer läge. Man erhält dadurch die Konzentration in einer Höhe x über der Trennungsfläche von Lösung und Lösungsmittel im Versuch zur Zeit t:

$$c = \frac{c_0}{2} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{2h + x}{2\sqrt{kt}}} e^{-\eta^2} d\eta - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right\} \quad .$$

Dann bestimmt sich der Salzgehalt der $p$ten Schicht nach der Formel für m_p; in dem dort zu bildenden Integral ändern sich innerhalb des Intervalls $(p - 1)h$ und ph die Grenzen der c zusammensetzenden Integrale um $h / 2\sqrt{kt}$. Da GRAHAM die Mischung in 16 einzelnen Teilen ausfüllte und deren Salzgehalte untersuchte, so hat STEFAN Tafeln berechnet, die den Salzgehalt dieser 16 Schichten für

Werte von $h/2\sqrt{kt}$ zwischen 0,10 und 0,60 geben[1], für kleinere Werte dieses Arguments ist dabei auch die Reflexion an der oberen Grenze der Flüssigkeitssäule zu berücksichtigen. Mit Hilfe dieser Tafeln ist eine eingehende Vergleichung zwischen Versuch und Theorie und eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten k möglich; sie sind deshalb auch von den anderen Beobachtern, die diese zweite GRAHAMsche Methode anwandten, wie u. a. SCHEFFER[2], ARRHENIUS[3], ABEGG[4], ÖHOLM[5] benutzt worden.

Eine dritte Methode hat u. a. SCHUHMEISTER[6] benutzt. Bei ihr werden zwei gleiche Zylinder durch einen Schieber getrennt, vertikal übereinander gestellt, der untere mit der Lösung, der obere mit dem Lösungsmittel gefüllt, dann der Schieber weggezogen, so daß eine Öffnung so groß wie die Querschnitte der Zylinder diese verbindet. Nach gemessener Zeit verschließt man die Zylinder wieder durch den Schieber und bestimmt, nach guter Durchmischung, den Salzgehalt in jedem von beiden. So lange, wie in SCHUHMEISTERS Versuchen, $\pi^2 kt/4H^2 < 1$ (wo H die Höhe eines der beiden Flüssigkeitszylinder), gilt für die Salzmenge, die von dem einen in den andern Zylinder getreten ist,

$$M = (c_1 - c_2)\, Q \sqrt{\frac{kt}{\pi}} \quad , \tag{6}$$

wo c_1 und c_2 die Anfangskonzentrationen in beiden Gefäßen; für das reine Lösungsmittel also $c_2 = 0$.

C. Auflösung eines Salzes.

Wie die Verdampfung zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Dämpfen dienen kann, so kann die ruhige Auflösung eines Salzes, wie STEFAN[7] gezeigt hat, zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten eines Salzes durch sein Lösungmittel benutzt werden. Die theoretischen Überlegungen für beide Fälle sind einander völlig analog. Den Versuch für NaCl stellte STEFAN so an, daß er ein Steinsalzprisma auf allen Seiten, außer der obersten, durch mit Kanadabalsam aufgekittete Glasplatten gegen Lösung durch das Wasser schützte, in dem er das Prisma untergetaucht hatte. Die Abnahme der Höhe des Prismas durch die allmähliche Auflösung von oben wurde mit einem Fernrohre von Tag zu Tag an einer Teilung abgelesen, die auf einer der vertikalen Glasplatten angebracht war, diese Abnahme ist der Quadratwurzel aus den zugehörigen Zeiten proportional.

D. Farbenänderung oder Niederschlagsbildung der Flüssigkeiten bei der Diffusion.

Sind die beiden gegeneinander diffundierenden Flüssigkeiten gefärbt, z. B. durch Lackmus, die Base blau, die Säure rot, so wandert im allgemeinen die Farbgrenze, und aus dieser Wanderungsgeschwindigkeit läßt sich auf die relativen Diffusionskoeffizienten schließen. COLEMAN[8] füllte z. B. ein oben geschlossenes, unten offenes Rohr mit durch Äthylorange gefärbter Säure, dessen Mündung in ein großes, mit Alkali gefülltes Gefäß taucht, und beobachtete alle 5 Tage das Heraufrücken der Schicht, in der die Farbe wechselt; oder er verwandte lösliche Silbersalze als Indikatoren für Chloride. Ähnlich verfuhr CHABRY[9]; beide benutzten auch eine schwache Gelatinelösung statt des Wassers.

---

[1] J. STEFAN, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **79.** (II) 184. 1879. — [2] J. D. R. SCHEFFER, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 390. 1888. — [3] SV. ARRHENIUS, l. c. — [4] R. ABEGG, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 248. 1893. — [5] L. W. ÖHOLM, l. c. — [6] J. SCHUHMEISTER, l. c. — [7] J. STEFAN, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **98.** (II) 1418. 1889. — [8] D. COLEMAN, Proc. Edinb. Roy. Soc. **14.** 374. 1887; **15.** 249. 1888; Phil. Mag. (5) **23.** 1. 1887. — [9] M. L. CHABRY, Journ. de Phys. (2) **7.** 114. 1888.

STEFAN[1] ließ gefärbte Basen und Säuren in zwei mit ihren Mündungen übereinander geschobenen Röhren diffundieren und entwickelte unter Annahme des FICKschen Gesetzes eine Theorie, die auch die bei dieser Diffusion auftretenden chemischen Wirkungen berücksichtigt. Dabei ergab sich, daß eine direkte relative Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nur unter besonderen Bedingungen bei solchen Versuchen möglich ist. Benutzt man stets denselben Indikator für die Färbung (wie z. B. CHABRY blaue Orcinlösung) in geringer Konzentration im Verhältnis zur Konzentration der diffundierenden Flüssigkeit, und nimmt man diese in Lösungen, die die gleiche Zahl von Äquivalenten enthalten, dann verhalten sich die in gleichen Zeiten beobachteten Steighöhen der Farbgrenze wie die Quadratwurzeln aus den Diffusionskoeffizienten der zur Untersuchung benutzten Substanzen.

Diese Bedingungen waren bei den Versuchen von COLEMAN und CHABRY im allgemeinen eingehalten und so fanden sie auch im ganzen die Folgerung der FICKschen Theorie bestätigt, wonach für dieselbe Substanz die Steighöhen den Quadratwurzeln aus den Zeiten proportional sind. Hat man aber andere Versuchsbedingungen, so ist die Steighöhe (h) der ihr Gebiet vergrößernden Flüssigkeit gegeben durch:

$$h = 2\beta\sqrt{kt} = 2\beta'\sqrt{k't} \quad ,$$

wo β und β' absolute Zahlen sind, deren Berechnung in der Abhandlung nachgesehen werden muß[2]; k und k' bedeuten die Diffusionskoeffizienten der beiden ineinander diffundierenden Flüssigkeiten.

Zur Demonstration der Diffusionserscheinungen hat schon DETLEFSEN[3] diese Methode benutzt.

E. Elektrische Methoden.

Die erste Methode von H. F. WEBER[4] benutzt folgende Anordnung: Eine ebene, kreisrunde, amalgamierte Zinkplatte wurde zur Bodenfläche eines etwa 11 cm weiten Glaszylinders gemacht, auf sie wurde eine Zinkvitriollösung (0,25—0,35 gr in 1 ccm Lösung) geschüttet und über diese eine zweite verdünntere (0,15 —0,20 gr im Kubikzentimeter) geschichtet, welche oben wieder eine der ersten gleiche amalgamierte Zinkplatte berührte. Die elektromotorische Kraft zwischen den Platten ändert sich mit der Zeit durch die Diffusion der Lösungen, und da durch Vorversuche diese elektromotorische Kraft bestimmt war, als:

$$E = A(c_2 - c_1)[1 + B(c_2 + c_1)] \quad ,$$

wo die Konzentrationen c_2 und c_1 zwischen 0,15 und 0,35 liegen dürfen, so gab eine Messung der Änderung von E ein Maß für die Konzentration an den zwei Platten und dadurch die Möglichkeit FICKs Gesetz zu prüfen. Die Lösung der Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

hat hier, wenn die x positiv von der oberen Elektrode nach unten gerechnet werden, wenn h_1 die Höhe der oberen, h_2 die der unteren Lösung ist und $h_1 + h_2 = H$ gesetzt wird, den Grenzbedingungen zu genügen:

$$\text{für alle } t\text{:} \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=H} = 0 \quad ,$$

[1] J. STEFAN, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 98. (II) 616. 1889. — [2] J. STEFAN, l. c. Formel (5), p. 626. — [3] E. DETLEFSEN, Ztschr. z. Förd. d. phys. Unterrichts 2. 249. 1885. — [4] H. F. WEBER, WIED. Ann. 7. 469. 1879.

und den Anfangsbedingungen:

$$\text{für } t = 0: \quad c = c_1 \text{ für } 0 < x < h_1 \quad , \qquad c = c_2 \text{ für } h < x < H \quad .$$

Die allgemeine Lösung ist:

$$c = \frac{c_1 h_1 + c_2 h_2}{H} - \frac{2(c_2 - c_1)}{\pi} \sum_1^{\infty} {}_n \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi h_1}{H}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{H}\right) e^{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 kt} \quad . \tag{7}$$

Bestimmt man hieraus die Konzentrationen c' und c'' an den Grenzschichten $x = 0$ und $x = H$, wählt H so klein (etwa 3 cm), daß die vierten Glieder der Reihe schon nach Verlauf eines Tages ($t = 1$) kleiner als $\frac{1}{400}$ werden und macht h_1 möglichst gleich $H/3$, wodurch das dritte Glied der Reihe verschwindet, so erhält man für $t > 1$ den Wert:

$$E = A(c'' - c')[1 + B(c'' + c')]$$

$$= A \frac{4(c_2 - c_1)}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} \left[1 + 2B\left(\frac{c_1 h_1 + c_2 h_2}{H} - \frac{c_2 - c_1}{\pi} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) e^{-\left(\frac{2\pi}{H}\right)^2 kt}\right]\right)$$

$$= A_1 e^{-\frac{\pi^2}{H^2} kt} - B_1 e^{-\frac{5\pi^2}{H^2} kt} \quad ,$$

wo A_1 und B_1 konstante Größen bezeichnen. Nach den Versuchen war B sehr klein gegen A, also wird nach kurzer Zeit schon der Ausdruck für die elektromotorische Kraft sich reduzieren auf:

$$E = A_1 e^{-\frac{\pi^2}{H^2} kt} \quad .$$

E wurde mit der DU BOIS-REYMONDschen Modifikation der Kompensationsmethode gemessen, bei der die zu bestimmende elektromotorische Kraft gegeben ist durch $E = C' \cdot l$, wo C' eine Konstante und l die Länge des Meßdrahtes ist, die als beiden galvanischen Kreisen gemeinschaftlicher Teil eingeschaltet werden muß, um völlige Kompensation der zu messenden elektromotorischen Kraft im zweiten Kreise herzustellen. Man hat folglich

$$l = C\left\{A_1 e^{-\frac{\pi^2}{H^2} kt} - B_1 e^{-\frac{5\pi^2}{H^2} kt}\right\}$$

für $t > 1$, und für größere Werte von t:

$$l = C A_1 e^{-\frac{\pi^2}{H^2} kt} \quad .$$

Sind in gleich weit voneinander abstehenden Zeitmomenten t_0, t_1, t_2 u. s. w. die Längen l_0, l_1 u. s. w. gefunden worden, so muß hiernach $\log\left(\frac{l_i}{l_{i+1}}\right)$ ziemlich bald konstant werden. Setzt man $t_1 - t_0 = t_2 - t_1$ u. s. w. $= \Delta t$, dann wird:

$$\log\left(\frac{l_i}{l_{i+1}}\right) = \frac{\pi^2}{H^2} k \Delta t = \eta \quad ,$$

woraus der Diffusionskoeffizient:

$$k = \eta \frac{H^2}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\Delta t} \quad .$$

Die Beobachtungsmethode war so empfindlich, daß, wenn die untere Grenzschicht einen Salzverlust von $^1/_{120}$ mgr pro Kubikzentimeter und die obere Grenzschicht einen gleichen Salzgewinn erlitt, diese Diffusionswirkung noch deutlich wahrgenommen werden konnte. Die Temperatur schwankte während der zwölf Beobachtungstage zwischen 9,9 und 9,4° C und es zeigte sich schon vom vierten

Tage an die Größe η als merklich konstant. Sonach ist das FICKsche Elementargesetz für die benutzten Konzentrationen als richtig erwiesen. Der Diffusionskoeffizient wird für die mittlere Temperatur 9,5° C und die angewandten Lösungen von Zinkvitriol (unten 31,82% und oben 15,20%) bei Einführung der Sekunde statt des Tages als Zeiteinheit:

$$k = 21{,}4 \cdot 10^{-7} \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{sec}} .$$

Die zweite Methode von F. H. WEBER[1] soll die langen Zeiten (mindestens 10—12 Tage) vermeiden, die bei der ersten, und fast allen anderen Methoden, zur Bestimmung von k nötig sind, da bei solchen Zeiträumen die notwendige Konstanz der Temperatur nicht herzustellen ist. Um deshalb im Verlauf von einigen Stunden zu einer genauen Messung von k zu gelangen, läßt WEBER eine nur etwa 0,5 cm hohe Säule von Zinkvitriol, wie früher, oben und unten durch amalgamierte Zinkplatten begrenzen. Die Konzentrationsunterschiede in der Flüssigkeit werden durch einen von unten nach oben fließenden elektrischen Strom hergestellt, dann unterbricht man diesen und mißt nun von Zeit zu Zeit, wie bei der ersten Methode, die durch Diffusion bewirkten Änderungen der Konzentration an den Zinkplatten. Da der durch die Lösung gehende elektrische Strom, von der Intensität J, in der Zeit dt der oberen Grenzschicht die Salzmenge $aJdt$ (wo a eine Konstante) entzieht und der unteren Grenzschicht zuführt, so werden die Grenzbedingungen andere wie früher. Sobald der Strom beginnt Konzentrationsänderungen zu erzeugen, tritt Diffusion ein, die diesen Unterschied auszugleichen strebt, nimmt man an, daß beide Vorgänge sich nicht beeinflussen (was Versuche zeigten) und daß der stationäre Zustand eingetreten sei, so muß durch Diffusion der oberen bezw. unteren Grenzschicht so viel Salz zu- bezw. abgeführt werden, als der elektrische Strom diesen Schichten entzieht bezw. zuführt. An der oberen Grenzschicht ($x = 0$) findet in der Zeit dt aber ein Salzverlust $aJdt$ und durch Diffusion ein Salzgewinn:

$$k\,Q\left\{\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_0 dx\right\} dt$$

statt, wo Q = Querschnitt der Zinkplatten. Der gesamte Salzgewinn läßt sich aber auch durch $Q(\partial c/\partial t)_0\, dx\, dt$ darstellen, folglich gilt der Ausdruck der Salzbewegung in der Grenzschicht ($x = 0$):

$$Q\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_0 dx\, dt = \left\{k\,Q\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_0 - aJ\right\} dt + k\,Q\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_0 dx\, dt .$$

Da außerdem die allgemeine Diffusionsgleichung $\frac{\partial c}{\partial t} = k\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ gilt, muß für die obere Grenzschicht in jedem Moment sein:

$$k\,Q\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_0 = aJ .$$

Eine analoge Bedingung gilt für die untere Grenzfläche ($x = H$).

Rechnet man die Zeit von dem Moment an, wo der elektrische Strom die Lösung zu durchfließen beginnt und ist c_0 die Anfangskonzentration, so wird die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung jetzt:

$$c = c_0 + \frac{aJ}{kQ}\left(x - \frac{H}{2}\right) + \frac{4}{\pi^2}\frac{aJ}{kQ}H\left\{\cos\left(\frac{\pi x}{H}\right)\cdot e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} + \frac{1}{9}\cos\left(\frac{3\pi x}{H}\right)\cdot e^{-\left(\frac{3\pi}{H}\right)^2 kt} + \ldots\right\} .$$

[1] H. F. WEBER, WIED. Ann. 7. 536. 1879.

Unterbricht man den elekttrischen Strom, nachdem er eine lange Zeit (t_0) gewirkt hat, so ist in diesem Moment die Konzentration der Lösung gegeben durch:

$$C_0 = c_0 + \frac{aJ}{kQ}\left(x - \frac{H}{2}\right) + \frac{4}{\pi^2}\frac{aJ}{kQ}H\left\{\cos\left(\frac{\pi x}{H}\right)\cdot e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 k t_0} + \frac{1}{9}\cos\left(\frac{3\pi x}{H}\right)\cdot e^{-\left(\frac{3\pi}{H}\right)^2 k t_0} + \ldots\right\}.$$

Verfolgt man von diesem Zeitpunkte ($t = 0$) an die jetzt noch allein bestehende Diffusion, so hat man die Diffusionsgleichung mit den früheren Grenzbedingungen und der Anfangsbedingung für $t = 0$: $c = C_0$ zu lösen.

So ergibt sich die allgemeine Lösung:

$$c = c_0 - \frac{4}{\pi^2}\frac{aJ}{kQ}H\left\{\left[1 - e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 k t_0}\right]\cos\frac{\pi}{H}x\cdot e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 k t} + \frac{1}{9}\left[1 - e^{-\left(\frac{3\pi}{H}\right)^2 k t_0}\right]\cos\left(\frac{3\pi}{H}x\right)e^{-\left(\frac{3\pi}{H}\right)^2 k t} + \ldots\right\} .$$

Hier werden bei dem kleinen Werte von $H = 0{,}522$ cm schon nach kurzer Zeit ($1^1/_2$ Stunden) alle Glieder der Reihe, außer dem ersten, sehr klein und man erhält aus der Konzentration der Grenzschichten, analog wie früher:

$$E = A(1 + 2Bc_0)\frac{8}{\pi^2}\frac{aJ}{kQ}H\left[1 - e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 k t_0}\right]e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 k t} = A_1\cdot e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 k t}$$

(A_1 eine Konstante) .

Die Diffusion lief jetzt so schnell ab, daß E nur noch durch den ersten Ausschlag s eines Galvanometers gemessen werden konnte. Es war dann:

$$s = A_2\cdot e^{-\frac{\pi^2}{H^2}kt} \qquad (A_2 \text{ eine Konstante}) ,$$

welche Beziehung die Beobachtungen durchaus bestätigten.

Als Diffusionskoeffizient ergab sich für eine $31{,}20\,^0/_0$ige Zinksulfatlösung bei $18{,}4^0$ C:

$$k = 27{,}8\cdot 10^{-7}\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} .$$

Beobachtungen mit einer $21{,}4\,^0/_0$igen und einer $31{,}8\,^0/_0$igen Lösung zeigten eine Abnahme des k mit zunehmender Konzentration.

Spätere Messungen von Seitz[1] haben ergeben, daß diese Methode mit sehr beträchtlichen Schwierigkeiten behaftet ist. Vor allem zeigten bei Seitz die beiden amalgamierten Platten in der anfangs homogenen Lösung, trotz aller Vorsicht, stets eine gewisse, mit der Zeit wechselnde Potentialdifferenz, deren Einfluß nur ungenügend in Rechnung zu ziehen war. Es ließen sich deshalb (und aus anderen Gründen) nur mit wenigen Flüssigkeiten erträgliche Beobachtungen anstellen, deren Genauigkeit sehr hinter der erwarteten zurückblieb.

Niemöller[2] hat versucht, die Diffusion eines gelösten Salzes in ein anderes dadurch zu verfolgen, daß er den elektrischen Leitungswiderstand der sich durch Diffusion ändernden Flüssigkeitssäule von Zeit zu Zeit maß; doch scheint die Methode nicht geeignet, das erstrebte Ziel zu erreichen.

Natürlich sind alle diese elektrischen Methoden nur auf Elektrolyte anwendbar.

---

[1] W. Seitz, Wied. Ann. **64.** 759. 1898. — [2] F. Niemöller, Wied. Ann. **47.** 694. 1892.

F. Optische Methoden.

Die schon von SIMMLER und WILD[1] vorgeschlagene und später in modifizierter Form von JOHANNISJANZ[2] ausgeführte, wie auch die von HOPPE-SEYLER[3] und von VOIT[4] benutzten optischen Methoden sind, wie STEFAN[5] gezeigt hat, nicht imstande, ihren Zweck zu erfüllen. Sie benutzen alle horizontal auf das vertikale Diffusionsgefäß einfallendes Licht und suchen die wechselnde Konzentration einer Horizontalschicht der Flüssigkeit durch die sich ändernde Ablenkung, oder (bei Zuckerlösungen) Drehung der Polarisationsebene der durch diese Schicht gehenden Strahlen zu bestimmen. Dabei war vergessen, daß ein horizontales Strahlenbündel, das in ein Medium eintritt, dessen Brechungsquotient in vertikaler Richtung veränderlich ist, nicht horizontal bleibt, sondern eine krumme Bahn durch das Medium beschreibt. Von diesem Fehler frei ist die von DOJES[6] vorgeschlagene Methode, die Diffusion einer Zuckerlösung durch die Änderung in der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zu bestimmen, wenn man die Strahlen in vertikaler Richtung durch die Flüssigkeitssäule hindurchschickt.

Die erwähnte Tatsache, daß Strahlen, die in ein Medium von stetig sich ändernder Dichtigkeit (Konzentration), also auch stetig sich änderndem Brechungsquotienten, eintreten, dort eine gekrümmte Bahn beschreiben, kann dazu dienen, aus der Beobachtung dieser Bahn auf die Änderung der Konzentration mit der Zeit zu schließen und so den Diffusionskoeffizienten zu finden. Hierauf beruht die Methode von WIENER[7], die nach ihm von HEIMBRODT[8] zur Bestimmung von k benutzt wurde und die in eigener Modifikation THOVERT[9] zu seinen Messungen verwertet hat. Eine Bemerkung über die Möglichkeit einer solchen Methode findet sich schon bei TAIT.[10]

Die WIENERsche Methode bestimmt die Konzentration (c) durch die Brechungsquotienten (ν), der Zusammenhang zwischen beiden kann u. a. nach den Beobachtungen von HEIMBRODT:

$$c = a_1 + a_2 \nu$$

geschrieben werden, wo a_1 und a_2 Konstanten sind. Dann wird also die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} \quad ,$$

wenn k konstant ist. Die beiden Flüssigkeiten sind in einem Glasgefäß übereinander geschichtet und wählt man ihre ursprüngliche Trennungsfläche als $x = 0$, so ist für $t = 0$:

$$\nu = \nu_1 \text{ für } x < 0 \qquad \text{und} \qquad \nu = \nu_2 \text{ für } x > 0 \quad .$$

Ist die Diffusion noch nicht bis zu den äußersten Flüssigkeitsschichten vorgedrungen, so wird das Integral der Differentialgleichung:

$$\nu = \nu_2 - \frac{\nu_2 - \nu_1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\frac{+x}{2\sqrt{kt}}}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi \quad ,$$

daraus folgt das Gefälle von ν:

$$\nu' = \frac{d\nu}{dx} = \frac{\nu_2 - \nu_1}{2\sqrt{\pi k t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4kt}} \quad .$$

---

[1] TH. SIMMLER u. H. WILD, l. c. — [2] A. JOHANNISJANZ, l. c. — [3] HOPPE-SEYLER, l. c. — [4] E. VOIT, l. c. — [5] J. STEFAN, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **78.** (II) 957. 1878. — [6] P. H. DOJES, l. c. — [7] O. WIENER, l. c. — [8] F. HEIMBRODT, Dissert. Leipzig 1903; Ann. d. Phys. **13.** 1028. 1904. — [9] J. THOVERT, Ann. chim. phys. (7) **26.** 366. 1902. — [10] P. G. TAIT, Trans. Roy. Soc. Edinburgh **30.** 551. 1883.

Der Maximalwert des Gefälles tritt für $d^2v/dx^2 = 0$, d. h. für $x = 0$ ein, also nimmt v' für das x, das dem maximalen Gefälle von v entspricht, den Wert an

$$v' = \frac{v_2 - v_1}{2\sqrt{\pi k t}}$$

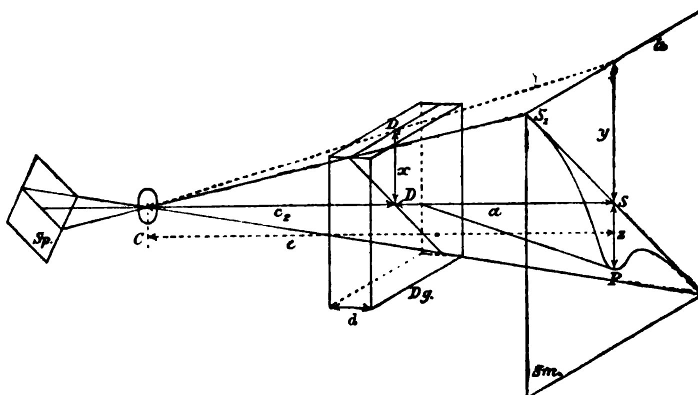
oder:

$$kt = \frac{(v_2 - v_1)^2}{4\pi} \cdot \frac{1}{(v')^2} \quad (8)$$

Bestimmt man demnach zu einer gegebenen Zeit t das maximale Gefälle v' und hat man vor der Diffusion v_1 und v_2 gemessen, so folgt k.

Die Versuchsanordnung von Wiener zeigt Figur 461.

Von einem unter 45° gegen die Horizontale geneigten, durch paralleles, homogenes Licht beleuchteten Spalt (Sp) wird durch die Linse C ein stark ver-



Figur 461.

größertes Bild auf dem Schirme Sm (oder in der Fadenkreuzebene einer kleinen Lupe) entworfen. Einige Meter von C steht, senkrecht zum Strahlengange (1 bis 2,5 cm dick), der parallelepipedische Glastrog (Dg) mit den diffundierenden Flüssigkeiten, durch ihn wird das gerade Spaltbild ($S_1 S$) in die Diffusionskurve ($S_1 P$) verzerrt. Der Abstand zweier senkrecht übereinander liegenden Punkte (S und P) heiße z und diese Ablenkung des ursprünglich in S liegenden Bildpunktes kann auf dem Schirme (photographische Platte), oder bei Okularbeobachtung mit der Lupe, durch Verschiebung der Lupe gemessen werden. Durch z aber ist v' bestimmt wie folgt: Fällt ein horizontaler Strahl auf die in vertikaler Richtung stetig ihren Brechungsquotienten ändernde Flüssigkeitsschicht, so ergibt sich durch Betrachtung der dem Strahle entsprechenden ebenen Welle, daß der Krümmungsradius (r) dieses Strahles gegeben ist durch

$$r = \frac{v}{v'} \quad (v \text{ Brechungsquotient an der Eintrittsstelle}) .$$

Figur 462 zeigt den Vertikalschnitt des Diffusionstrogs, dessen innen gemessene Dicke d ist. ABP gibt den Strahlenverlauf, $ADD'S$ ist der Weg des unabgelenkten Strahles; M der Krümmungsmittelpunkt, α_1 der Einfallswinkel bei B, α_2 der Austrittswinkel in Luft, beide Winkel so klein, daß man sie selbst für ihren Sinus oder Tangente setzen darf; a ist der optische Weg zwischen S und dem in der Mitte des Gefäßes liegenden Punkt D, d. i. auch der geometrische Abstand (SD') zwischen S und dem Schnittpunkte D' der Linien AS und PB. Da d meist

klein gegen AS, so darf a auch für den geometrischen Abstand DS gesetzt werden. Aus der Figur ergibt sich:

$$z = a \cdot \alpha_2 \quad , \quad \alpha_2 = \nu \cdot \alpha_1 = \nu \cdot \frac{d}{r} = \nu' \cdot d \quad ,$$

also

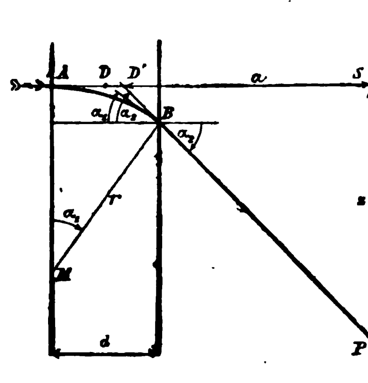
$$z = a \cdot d \cdot \nu'$$

und nach (8):

$$k = \frac{(\nu_2 - \nu_1)^2}{4\pi} \cdot \frac{a^2 d^2}{z^2} \cdot \frac{1}{t} \quad .$$

Die Zeit t ist dabei vom Beginn der Diffusion an gerechnet. Dieser Zeitpunkt ist aber nicht genau festzustellen, da das Einfüllen der schwereren Lösung unter die leichtere im Diffusionsgefäß eine beträchtliche Zeit erfordert, deshalb ist es besser, zu den zwei Zeiten t_1 und t_2 die Werte z_1 und z_2 zu beobachten, wodurch diese Unsicherheit eliminiert wird und man erhält:

$$(9) \qquad k = \frac{(\nu_2 - \nu_1)^2 a^2 d^2 \cdot}{4\pi(t_2 - t_1)} \left(\frac{1}{z_2^2} - \frac{1}{z_1^2} \right) \quad .$$



Figur 462.

Außer der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ergibt die Betrachtung der Diffusionskurven, wie WIENER gezeigt hat, noch andere Resultate. Geschieht die Diffusion nach beiden Seiten der Trennungsfläche der Flüssigkeiten gleich schnell und bezieht man die Diffusionskurven auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem, so liegen die Punkte maximalen Gefälles (ν'_{max}) aller zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Kurven in einer vertikalen Geraden, zu der die Kurven nach beiden Seiten symmetrisch verlaufen. Ist das nicht der Fall, sondern sind die Punkte (ν'_{max}) der verschiedenen Kurven gegeneinander in horizontaler Richtung verschoben, so zeigt das eine verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit nach beiden Seiten der Trennungsfläche an und zwar ist (ν'_{max}) nach der Seite hin verschoben, nach der die Diffusion langsamer erfolgt. Die Diffusionskurven entwerfen somit ein getreues Bild des ganzen Diffusionsprozesses.

THOVERT[1] benutzt bei seinen Versuchen als Schirm (Sm) eine photographische Platte, stellt den Spalt (Sp) horizontal und zieht ihm parallel durch die versilberte Vorderwand des Diffusionsgefäßes (Dg) in der Höhe $H/3$ und $2H/3$ je zwei, 1 mm voneinander abstehende, feine Striche, durch die zwei Paar YOUNGsche Interferenzstreifen erzeugt werden. Die Ablenkung dieser Streifen bei der Diffusion von ihrer Lage, wenn die Flüssigkeiten gut durcheinander gemischt sind, wird zu zwei Zeiten (t_1 und t_2) gemessen, daraus ergibt sich k.

Die beiden diffundierenden Flüssigkeiten werden stets in genau gleichen Höhen $h_1 = h_2 = H/2$ übereinander geschichtet, dann geht die, auch hier gültige, allgemeine Lösung [Gleichung (7)] über in:

$$c = \frac{c_1 + c_2}{2} + \frac{2(c_1 - c_2)}{\pi} \sum_0^\infty \frac{1}{2n+1} \cos\left\{\frac{(2n+1)\pi x}{H}\right\} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{H^2} k t} \quad ,$$

[1] J. THOVERT, l. c.

also:

$$(10)\qquad \frac{dc}{dx} = \frac{2(c_2 - c_1)}{H}\sum_0^{\infty} n \sin\left\{\frac{(2n+1)\pi x}{H}\right\}\cdot e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{H^2}kt} \quad .$$

Will man schon das zweite Glied dieser Reihe gegen das erste vernachlässigen und dabei eine Genauigkeit von mindestens 1 % erreichen, so muß der Quotient des ersten durch das zweite Glied, d. h.

$$e^{\frac{8\pi^2}{H^2}kt} > 100 \quad ,$$

d. h.

$$(11)\qquad t > 0{,}058\frac{H^2}{k}$$

sein. Beschränkt man die Beobachtungen, wie in THOVERTS Versuchen, auf die Ablenkung für $x = H/3$ und $x = 2H/3$, so verschwindet das zweite Glied der Reihe und die Zeit wird dreimal kürzer wie sie (11) zur Erreichung der verlangten Genauigkeit fordert. THOVERT wählt meist $H = 3$ cm und da k von der Größenordnung $10^{-5}\,\mathrm{cm^2/sec}$ ist, so folgt, daß nach Verlauf von etwa fünf Stunden nur noch das erste Glied der Reihe (11) zu berücksichtigen ist, dann aber erhält man

$$(12)\quad \log\left\{\left(\frac{dc}{dx}\right)_{H/3} + \left(\frac{dc}{dx}\right)_{2H/3}\right\}_{t_1} - \log\left\{\left(\frac{dc}{dx}\right)_{H/3} + \left(\frac{dc}{dx}\right)_{2H/3}\right\}_{t_2} = \frac{\pi^2}{H^2}k(t_2 - t_1) \quad ,$$

woraus k sich ergibt.

Um den kleinsten Fehler in dem Werte von k zu erhalten, muß $t_2 - t_1 = 25$ Stunden sein, die ganze Beobachtungszeit also zu 30 Stunden, gewählt werden.

Man kann diese Zeit noch sehr herabsetzen, wenn man die Ablenkung für das maximale Gefälle $(dc/dx)_{\max}$, wie WIENER, beobachtet. Macht man $H = 1$ cm, so darf nach (11) $t = 1^{\mathrm{h}}\,40^{\mathrm{min}}$ und die ganze Versuchszeit auf 4 Stunden verkürzt werden. Dabei wurde statt der photographischen Platte die subjektive Beobachtung mit verschiebbarem Fernrohre gewählt. — Die Beobachtungsfehler betragen etwa 2—3 %. Die Dimension (d) der Diffusionsgefäße in Richtung der durchgehenden Strahlen lag zwischen 5 und 20 cm.

Die Beobachtungen von HEIMBRODT[1] sind in der WIENERschen Anordnung mit einem 2,5 cm dicken Glastrog gemacht, nur befindet sich dicht vor dem Glastrog ein dem ersten genau paralleler zweiter Spalt, der zur Erzeugung von Beugungsstreifen dient. Das zeigte sich für die Messungen vorteilhafter, als die Benutzung des einfachen Spaltbildes.

Die Beobachtungsdauer beträgt 6 bis 9 Stunden, kann aber auch auf Bruchteile einer Stunde (25—30 Minuten)[2] herabgesetzt werden, wenn man sich mit weniger Beobachtungen und also wohl mit geringerer Genauigkeit begnügt. Die Versuchsfehler sollen bei HEIMBRODT im Mittel etwa 1 % betragen.

NAKAMURA[3] setzt an die Vorderwand des parallelepipedischen gläsernen Diffusionstrogs ein Prisma mit vertikaler brechender Kante und beobachtet die Totalreflexion des unter passendem Winkel einfallenden Lichtes an der Flüssigkeit; daraus läßt sich deren Konzentration bestimmen.

β) Versuchsresultate.

Trotz der zahlreichen und sorgfältigen Versuche über die Diffusion der Flüssigkeiten sind doch die Diffusionskoeffizienten meist nur wenig genau (häufig

---

[1] F. HEIMBRODT, l. c. — [2] J. THOVERT, C. R. **137**. 1249. 1903. — [3] S. NAKAMURA, Jap. Journ. (8) **19**. 1. 1903; Beibl. **28**. 906. 1904.

bis auf 5 und mehr Prozent fehlerhaft) bestimmt. Das liegt zum großen Teile an der Schwierigkeit der Versuche, die wegen der Langsamkeit des Vorgangs fast stets mehrere Tage, ja Wochen dauern und bei denen dabei jede Temperaturdifferenz in der diffundierenden Flüssigkeitssäule vermieden werden muß. Dies ist aber bei so langen Zeiträumen fast unmöglich, es werden also die Resultate der Diffusion sehr oft durch Strömungen gefälscht sein und man wird den Methoden den Vorzug einräumen, die, wie die optische von WIENER, die Versuchsdauer auf kürzere Zeit (Stunden) herabzusetzen erlauben.

Ferner aber haben die Versuche gezeigt, daß k keine konstante Größe ist, sondern von der Konzentration abhängt, die Beobachtungen und Berechnungen gehen jedoch fast ausnahmslos von der Gleichung (3) aus, in der k als konstant angenommen wird. Die so ermittelten k sind danach nur Durchschnittswerte. Um so eher wird es erlaubt sein, k als für den Versuch konstant anzusehen, je geringer die Konzentrationsdifferenz der ineinander diffundierenden Lösungen von Anfang an war, die Experimente sind aber für dieselben Stoffe oft bei sehr verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen angestellt, so daß sie untereinander nicht vergleichbar erscheinen.

A. Werte der Diffusionskoeffizienten und ihre Änderung mit der Konzentration.

Schon GRAHAM fand für Salzsäure und Schwefelsäure mit zunehmender Konzentration steigende, für die meisten anderen Stoffe dagegen abnehmende Diffusionskoeffizienten. Die folgende Tabelle der Beobachtungen SCHEFFERS[1] nach der zweiten GRAHAMschen Methode über die Diffusion wässeriger Lösungen in reines Wasser zeigt deutlich die Veränderung von k mit der Konzentration. Die Versuchsdauer schwankte zwischen $^3/_4$ und 4 Tagen und betrug meistens 1 bis 3 Tage; die unter k angeführten Zahlen sind mit 10^{-7} cm^2/sec zu multiplizieren, die letzte Ziffer der k Werte ist unsicher. Die Anfangskonzentrationen sind meist beträchtlich, oft schwanken sie, wie bei Salzsäure, zwischen dem 11- und 0,42-fachen der Normallösung und gehen auch bei den anderen Substanzen nur selten unter 0,1 normal herunter.

Salzsäure, $HCl \cdot nH_2O$

Temp.	n	k	Temp.	n	k	Temp.	n	k	Temp.	n	k
0°	5	267	0°	27,1	176	9°	66	213	11,5°	7,5	317
0	5	345[2]	0	129,5	161	9	70	213	11,5	9,2	292
0	6,9	241	3,5	8	233	11	7,2	309	11,5	69,4	240
0	9,8	215	3,5	44	187	11	27,6	245	12	11,3	295
0	9,8	322[3]	5	130,7	179	11	69,4	234	12	69,4	256
0	14	193	8	22	240	11	108,4	213	13	5,2	480[4]
0	14,2	198	8,5	7,9	284	11,5	4,6	339	15,5	22	296

Salpetersäure, $NO_3H \cdot nH_2O$

Temp.	n	k	Temp.	n	k
5,5°	59	181	8,5°	66	198
5,5	66	174	8,5	87	192
6	16,5	178	9	2,9	225
6	66	174	9	7,3	234
7	1,9	241	9	35	206
8	5	237	9	426	200
8,5	28	201	9,5	78,5	205

Schwefelsäure, $H_2SO_4 \cdot nH_2O$

Temp.	n	k	Temp.	n	k
7,5°	686	121	8°	84	118
8	18,8	124	8,5	84	118
8,5	125	115	11,3	71	130
9	686	132	13	0,5	150
8	36	117	13	35	144

[1] J. D. R. SCHEFFER, Ztschr. f. phys. Chem. 2. 397 ff. 1888. — [2] Diffundiert statt in H_2O in $HCl \cdot 6{,}9\,H_2O$. — [3] Diffundiert in $HCl \cdot 14{,}2\,H_2O$. — [4] Diffundiert in $HCl \cdot 12{,}1\,H_2O$.

Essigsäure, $C_2H_4O_2 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*	Temp.	*n*	*k*
8°	38	76,4	13,5°	84	89,1
13	46	84,5	14	128	93,8
13,8	208	90,3	14,5	38	90,3
13,5	60	88,0			

Oxalsäure, $C_2H_2O_4 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*	Temp.	*n*	*k*
3,5°	315	70,6	10°	720	97,2
4	297	75,2	13,5	1247	122
5	315	76,4	14	415	109
7,5	135	82,2	14	689	117
9,5	720	93,8			

Weinsäure, $C_4H_6O_6 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
2°	417	39,4
3,5	417	41,7
5	155	42,8
5	417	42,8
9	155	52,1

Traubensäure, $C_4H_6O_6 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
5°	155	45,1
4,8	487	44,0

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
15°	125	63,7

Citronensäure, $C_6H_8O_7 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
3,5°	516	37,0
4,5	516	39,4
9	150	47,5

Kali, $KOH \cdot 1665\,H_2O$

Temp.	*k*
18,5°	192

Natron, $NaOH \cdot 329\,H_2O$

Temp.	*k*
8°	123

Ammon, $NH_3 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
4,5°	16	123
4,5	85	123

Natriumchlorid, $NaCl \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
5,5°	11	84,5
5,5	25	84,5
5,5	52	85,6
5,5	58	88,0
6	107	86,8
7	99	89,1
8	11,1	94,9

Chlorammonium, $NH_4Cl \cdot 61\,H_2O$

Temp.	*k*
17,5°	152

Chlorcalcium, $CaCl_2 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
8,5°	19,1	81,0
8,5	19,1	86,8[1]
9	13	83,3
9	297	74,1
9	384	78,7
10	27,6	78,7
10	27,6	82,2[2]

Chlorbaryum, $BaCl_2 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
8°	46	76,4
8	337	75,2

Kaliumnitrat, $KNO_3 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
7°	82	93,8
7	107	106

Natriumnitrat, $NaNO_3 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
2,5°	7,7	66,0
2,5	44	71,8
10,5	18	88,0
10,5	95	96,1
11,5	28	94,9
11,5	95	99,5
13	6,9	89,1
13	95	104

Silbernitrat, $AgNO_3 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
3,5°	485	93,8
6,5	10,6	47,5[3]
6,5	10,6	66,0
7,5	11,8	75,2
7,5	25	89,1
7,5	189	104

Bleinitrat, $PbN_2O_6 \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
12°	186	76,4
12	514	82,2

Natriumformiat, $CO_2NaH \cdot nH_2O$

Temp.	*n*	*k*
8°	135	79,9
9,5	64	84,5

[1] Diffundiert in $CaCl_2 \cdot 30,6\,H_2O$. — [2] Diffundiert in $CaCl_2 \cdot 111,6\,H_2O$. — [3] Diffundiert in $AgNO_3 \cdot 14,2\,H_2O$.

Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na \cdot nH_2O$		
Temp.	*n*	*k*
4,5°	284	60,2
14,5	69—161	79,9

Benzolsulfosaures Natrium, $C_6H_5SO_3Na \cdot 184\,H_2O$	
Temp.	*k*
14,5°	77,5

Natriumoxalat, $C_2O_4Na_2 \cdot 376\,H_2O$	
Temp.	*k*
6°	60,2

Natriumtartrat, $C_4H_4Na_2O_6 \cdot 488\,H_2O$	
Temp.	*k*
4°	48,6

Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_3 \cdot nH_2O$		
Temp.	*n*	*k*
10,5°	49	62,5
10,5	245	74,1

Natriumcarbonat, $Na_2CO_3 \cdot 224\,H_2O$	
Temp.	*k*
4,5°	50,9

Magnesiumsulfat, $MgSO_4 \cdot nH_2O$					
Temp.	*n*	*k*	Temp.	*n*	*k*
5,5°	45	32,4	7°	480	37,0
5,5	184	37,0	10	80	31,2
7	98	34,7	10	248	39,4

Harnstoff, $CON_2H_4 \cdot 110\,H_2O$	
Temp.	*k*
7,5°	93,8

Mannit, $C_6H_{14}O_6 \cdot 220\,H_2O$	
Temp.	*k*
10°	44,0

Chloralhydrat, $CCl_3COH \cdot 184\,H_2O$	
Temp.	*k*
9°	63,7

Die nach derselben Methode angestellten Versuche von Öholm[1] gibt die folgende Tabelle. Bei ihnen sind alle *k* auf 18° C mit Temperaturkoeffizienten reduziert, die Öholm bestimmt hatte. Die Konzentrationen sind in Grammäquivalenten pro Liter (als Normallösungen) angegeben. Die Versuchszeit war nur selten kleiner als ein Tag, manchmal dauerte ein Versuch auch mehrere Tage.

	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$ bei 18° C							
Konzentration norm.	NaCl	KCl	LiCl	KJ	HCl	$C_2H_4O_2$	NaOH	KOH
0,01	135	169	116	169	269	108	166	220
0,02	133	166	113	165	264	105	163	219
0,05	132	163	112	163	261	104	160	217
0,10	129	161	110	161	258	102	158	215
0,20	127	158	108	160	255	101	155	213
0,50	125	156	106	159	253	99	152	213
1,00	124	154	106	158	257	96	149	215
2,00	—	153	107	—	—	—	146	219
2,8	123	—	—	166	—	—	—	—
3,6	—	155	—	—	—	—	—	—
4,2	—	—	111	—	—	—	—	—
5,5	123	—	—	179	—	—	—	—

Bei allen hier angeführten Elektrolyten nimmt der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Konzentration ab, bei manchen erreicht er für eine bestimmte Konzentration ein Minimum und nimmt mit weiterem Wachsen der Konzentration wieder zu.

Ein stetiges Abnehmen der *k* mit zunehmender Verdünnung bis zu 0,02 normal findet, wie die folgende Tabelle zeigt, Thovert[2] für HCl, H_2SO_4, KOH, KCl

[1] L. W. Öholm, Ztschr. f. physik. Chemie **50**. 309. 1904. — [2] J. Thovert, Ann. chim. phys. (7) **26**. 406 ff. 1902.

und NaCl; ein schwach ausgeprägtes Minimum scheint HNO_3 bei etwa 0,1 normal zu haben, während die übrigen untersuchten Stoffe eine Abnahme von k mit wachsender Konzentration ergaben. Die Untersuchung geschah nach der etwas modifizierten WIENERschen Methode, es diffundierten dabei stets Lösungen ineinander, deren Konzentrationsdifferenz höchstens 0,2 normal war, damit für die Berechnung k als konstant angesehen werden durfte. Die Versuchsdauer betrug meistens 30 Stunden. c bedeutet die mittlere Konzentration in Grammäquivalenten pro Liter; die Werte von k für $c < 0,1$ sind nicht so sicher wie die für größere c.

HCl

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
19,4°	3,2	450
	0,9	304
	0,3	276
20	0,2	273
19,2	0,1	250

HNO_3

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
19,5°	3,9	285
	0,9	262
19,6	0,4	255
	0,1	240

H_2SO_4

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
18°	9,85	278
	4,85	220
18,3	2,85	186
	0,85	156
	0,35	154
	0,05	152

$C_4H_6O_6$

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
17,4°	5,95	34
	2,45	50
	0,95	57
	0,35	62
	0,10	64
	0,0125	66

KOH

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
13,5°	3,9	281
13,9	0,9	217
13,2	0,1	198
12,9	0,02	192

NaOH

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
12,0°	3,9	114
11,4	0,9	118
11,6	0,1	125

KCl

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
17,8°	2,9	185
	0,9	176
	0,1	160

NaCl

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
14,8°	3,9	118
	1,9	112
	0,9	112
15,5	0,5	113
	0,1	112
14,8	0,025	109

KNO_3

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
17,6°	3,9	103
	1,4	127
	0,3	146
18,8	0,01	158

$NaNO_3$

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
10,2°	3,9	78
	0,9	91
	0,1	98

$AgNO_3$

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
11,4°	3,9	61
11,6	0,9	101
12,2	0,1	115

$Zn(NO_3)_2$

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
19,5°	3,9	88
	0,7	91
	0,1	100

$HKSO_4$

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
19,6°	3,9	93
	0,7	102
	0,1	113

K_2SO_4

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
19,6°	0,95	92
	0,28	100
	0,05	112
	0,005	117

$ZnSO_4$

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
8°	2,75	20
	1,25	23
	0,75	26
	0,375	31
	0,125	33
6,5	0,025	41

$CuSO_4$

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
16,6°	1,95	26
	0,95	29
	0,50	33
17,0	0,30	38
	0,10	45

Äthylalkohol

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
10,6°	3,75	51
10,9	0,75	72
11,3	0,25	81
9,4	0,05	82

Zucker

Temp.	c	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
18,5°	1,97	15
	0,97	23
	0,30	36
	0,005	38

Die Zahlen dieser Tabellen stimmen bei Reduktion auf gleiche Temperatur (s. später) mit den Resultaten von ÖHOLM erträglich überein, doch finden sich bei manchen Stoffen, z. B. NaCl, HCl und NaOH starke Differenzen. Läßt man die größte und kleinste Konzentration bei NaCl außer Betracht, so findet z. B. THOVERT, daß k für NaCl unabhängig von c ist, während nach ÖHOLM k deutlich abnimmt mit wachsendem c. Dies letztere wird richtig sein, da es auch HEIMBRODT[1] bei seinen sorgfältigen Versuchen nach der WIENERschen Methode findet. Er beobachtete (wie THOVERT) die Diffusion von verschieden konzentrierten Lösungen eines Stoffes ineinander, die mittlere Konzentration (arithmetisches Mittel für die beiden diffundierenden Lösungen) lag zwischen $^1/_8$ und $^{14}/_8$ Normallösung und die anfängliche Konzentrationsdifferenz betrug $^1/_4$ oder $^1/_2$ oder 1 Normal. Er fand so eine linear verlaufende Zunahme von k bei HCl und eine linear verlaufende Abnahme von k für NaCl, Harnstoff und Glyzerin mit zunehmender Konzentration, und zwar war:

	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$		
	$c = \frac{1}{8}$	$c = \frac{14}{8}$ normal	Temp.
HCl	255,6	287,0	14,3°
NaCl . . .	118,1	83,4	14,3
Harnstoff . .	112,6	100,6	14,8
Glyzerin . .	41,2	34,7	10,14

Es mögen noch folgende Werte von Diffusionskoeffizienten wässeriger Lösungen angegeben werden:

[1] F. HEIMBRODT, WIED. ANN. 13. 1040. 1904.

Name	Normalität	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$	Temp.	Beobachter	Methode
Zinksulfat . . .	1	27	14,8°	SEITZ[1]	WEBERS zweite elektrische Methode
Zinkacetat . . .	2	24	18,0	„	
Zinkformiat . .	0,5	54	19,0	„	
Kadmiumoxalat .	2	28	19,0	„	
Kaliumdichromat .	0,08	109	18	WIEDEBURG[2]; auf 18° C reduziert	Erste Methode von GRAHAM
„	0,008	124	18		
Jodnatrium . . .	0,24	124	18	KAWALKI[3]; auf 18° C reduziert	Zweite Methode von GRAHAM
„ . . .	0,086	129	18		
Jodkalium . . .	0,089	164	18		

B. Diffusion von Salzgemischen.

Die ersten systematischen Versuche über die Diffusion von Salzgemischen rühren von GRAHAM[4] her, er bestätigte dabei seine früheren gelegentlichen Beobachtungen, wonach Salze durch Diffusion aus einem Gemenge getrennt werden können, und zwar findet die Scheidung der Salze in stärkerem Maße statt als man nach ihren relativen Diffusionsgeschwindigkeiten gegen das Lösungsmittel erwarten sollte. Ein Gemisch von 5 % Chlorkalium und 5 % Chlornatrium-Lösung folgte als Ganzes dem einfachen Diffusionsgesetz, während die einzelnen Bestandteile dies nicht mehr taten. Während Chlorkalium und Chlornatrium einzeln im Verhältnis von 1,19 zu 1 diffundierten, geschah das im Gemisch nach dem Verhältnis 1,47 zu 1 und zwar rührte das nur von der schnelleren Diffusion des Chlorkaliums her, wogegen die Diffusion des Chlornatriums nicht geändert erschien. Ebenso ergab die Diffusion einer Lösung von 5 % Chlornatrium und 5 % wasserfreiem, schwefelsaurem Natron eine beträchtliche Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit für das erstere und fast keine derartige Veränderung für das letztere.

MARIGNAC[5] hat später ausgedehnte und sorgfältige Beobachtungen der Diffusion von Salzgemengen angestellt, aber einfache Gesetze aus ihnen nicht ableiten können. Sein allgemeinstes Resultat ist eine Bestätigung der GRAHAMschen Beobachtung, daß im Gemenge der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Salze immer größer erschien, als wenn jedes Salz für sich diffundierte und zwar verminderte stets das weniger diffusible der beiden Salze im Gemisch seine Diffusibilität.

Als Gemenge diffundieren nach RÜDORFF[6] auch viele Doppelsalze, die sich in nicht völlig konzentrierter Lösung zersetzen, und von denen dann sich die einzelnen Bestandteile für sich bewegen, aber stets mit geringerer Geschwindigkeit als wenn sie allein wären. Es zersetzten sich z. B. in Lösung alle untersuchten Sulfatdoppelsalze, während die meisten Doppelsalze der Oxalsäure und Weinsäure dies nicht taten. RÜDORFF ließ bei seinen Versuchen die Lösungen durch eine Membran (Blinddarm des Ochsen) diffundieren, doch kontrollierte er, daß dieselben Resultate bei freier Diffusion erhalten wurden.

Eine Erklärung mancher der angeführten Erscheinungen und anderer später beobachteten, gibt erst die Molekulartheorie der Diffusion (s. später).

[1] W. SEITZ, WIED. Ann. **64.** 769 ff. 1894. — [2] O. WIEDEBURG, WIED. Ann. **41.** 701. 1890; umgerechnet von ÖHOLM, l. c. p. 333. — [3] W. KAWALKI, WIED. Ann. **52.** 302. 1894; umgerechnet von ÖHOLM, l. c. — [4] TH. GRAHAM, Phil. Trans. **151.** 183. 1861; LIEB. Ann. **121.** 1. 1862. — [5] MARIGNAC, Ann. chim. phys. (5) **2.** 546. 1874. — [6] RÜDORFF, Ber. chem. Ges. **21.** 4 u. 3044. 1888.

C. Einfluß des gelösten Stoffes auf die Diffusionsgeschwindigkeit.

Die von GRAHAM[1] beobachtete sehr große Verschiedenheit in der Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Stoffe veranlaßte ihn, zwei Gattungen von Substanzen zu unterscheiden: Kristalloide, die relativ schnell, und Kolloide, die sehr langsam diffundieren. GRAHAM führt folgende Zahlen an:

Stoff	Diffusionsgeschwindigkeit
Salzsäure	1
Chlornatrium	2,3
Rohrzucker	7
Schwefelsaure Magnesia . .	7
Eiweiß	49
Karamel	98

Die beiden letzten rechnet GRAHAM zu den Kolloiden, denen u. a. Stärkemehl, Dextrin, Gummi, Leim, Kieselsäure, Tonerde, viele Metalloxyde u. s. w. zuzuzählen sind.

In Wirklichkeit findet aber keine solche Kluft, wie GRAHAM annahm, zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit der Kristalloide und Kolloide statt, vielmehr erhält man ein stetiges Fallen der k Werte von seinem Maximum (Salzsäure) bis zu dem k der Kolloide.

Das zeigt im Anschluß an die früheren Tabellen folgende kleine Übersicht, die von STEFAN[2] aus GRAHAMS eigenen Versuchen berechnete Werte von k enthält:

Stoff	Temperatur	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
Schwefelsaure Magnesia . . .	10°	41
Arabischer Gummi . . .	10	15
Gerbsäure	10	12
Eiweiß	13—15	7,3
Karamel	10—11	5,4

Aus seinen zahlreichen Beobachtungen folgerte SCHUHMEISTER[3], wie schon teilweise vor ihm GRAHAM, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten der Salze des Kaliums größer als die der Natriumsalze und diese größer als die der Lithiumsalze seien und bemerkte, daß dieselbe Reihenfolge dieser Salze für die Reibungskoeffizienten und die elektrischen Leitfähigkeiten bestehen.

Eingehender hat LONG[4] den Parallelismus zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit untersucht. Seine von LOTHAR MEYER angegebene Methode war folgende: An eine der Biegungen eines mehrfach U-förmig gebogenen, engen Glasrohrs war ein kurzes weiteres Glasrohr angeblasen, so daß durch dasselbe eine freie Kommunikation des Innern der engen Röhre nach außen stattfand. Dieser Teil der U-Röhre ragte tief in ein Becherglas hinein, das bis zu passender Höhe mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt war. Durch die enge Röhre strömte sehr langsam reines Wasser. Dies fing man beim Ausfließen auf und sein durch die Analyse bestimmter Salzgehalt rührte her von der im Becherglas befindlichen Salzlösung, die durch das kurze Ansatzrohr in die enge gebogene Röhre diffundiert war, und gab ein relatives Maß für

[1] TH. GRAHAM, l. c. — [2] J. STEFAN, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 79. (II) 161. 1879. — [3] J. SCHUHMEISTER, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 79. (II) 603. 1879. — [4] H. LONG, WIED. Ann. 9. 613. 1880.

die Schnelligkeit dieser Diffusion. Man ließ mehrere derartige gleich funktionierende Apparate zur selben Zeit arbeiten. Die benutzten Lösungen waren stets Normallösungen oder standen in einfachen Verhältnissen zu diesen, d. h. es war stets in einem Liter Wasser eine dem Äquivalentgewicht gleiche oder in einfachem Verhältnis zu ihm stehende Anzahl Gramme der Substanz gelöst. Die Bestimmung des Salzgehalts geschah erst nach 1—2 Tagen, wenn pro Stunde merklich die gleiche Salzmenge ausfloß. Bestimmte LONG aus den diffundierten Salzmengen die relative Anzahl der diffundierten Molekeln, so ordnen sich die Stoffe in folgende Reihe:

Stoff	Relative diffundierte Molekelzahl	Leitfähigkeit	Stoff	Relative diffundierte Molekelzahl	Leitfähigkeit
KCl	803	97	$Ba(NO_3)_2$	656	69
NH_4Cl	689	95	$Sr(NO_3)_2$	552	—
NaCl	600	81			
LiCl	541	70	$BaCl_2$	450	79
			$SrCl_2$	432	77
KBr	811	104	$CaCl_2$	429	75
NH_4Br	629	103	$MgCl_2$	392	72
NaBr	509	81	$CoCl_2$	306	—
KJ	823	103	$NiCl_2$	304	—
NaJ	672	84			
KCy	767	101	$(NH_4)_2SO_4$	724	76
			Na_2SO_4	678	68
NH_4NO_3	680	93	$MgSO_4$	348	37
KNO_3	607	92	$ZnSO_4$	332	34
$NaNO_3$	524	76	$CuSO_4$	316	33
$LiNO_3$	512	—	$MnSO_4$	298	—

Auch folgt nach LONG aus GRAHAMS Beobachtungen, daß die 4 Säuren, HCl, HBr, HJ und HNO_3, die nach KOHLRAUSCH fast die gleiche Leitfähigkeit haben, auch nahezu gleiche Diffusionsgeschwindigkeiten besitzen.

Bezeichnet u bezw. v die Beweglichkeit des Kations bezw. Anions, n die Überführungszahl des Anions, so ist

$$n = \frac{v}{u + v} .$$

Nennt man d die Diffusionsgeschwindigkeit, wie sie in der obigen Tabelle die relativen diffundierten Molekelzahlen ergeben, so erweist sich für die Reihe $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, die dasselbe Anion hat, das Produkt $n \cdot d$ als konstant, dasselbe findet sich für die Sulfate $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$; ebenso ist $n \cdot d$ konstant für die Kaliumsalze KCl, KBr, KJ, die dasselbe Kation haben. Es gilt also für jede dieser Gruppen

$$n : n' = d' : d \quad , \qquad \text{d. h.} \qquad \frac{v}{u + v} : \frac{v'}{u' + v'} = d' : d \; .$$

Da aber nach KOHLRAUSCH für ein Ion die Beweglichkeit in allen Verbindungen die gleiche ist, so wird z. B. für $v = v'$:

$$d : d' = u + v : u' + v = \lambda : \lambda' \quad ,$$

wo die λ die Leitfähigkeiten bedeuten. Es verhalten sich also die Leitfähigkeiten der Verbindungen einer solchen Gruppe wie deren Diffusionskoeffizienten.

Als LENZ[1] nach der LONGschen Methode Diffusionsversuche von alkoholischen Lösungen verschiedener Salze anstellte, fand er diese Proportionalität zwischen Diffusionskoeffizienten und Leitfähigkeit bestätigt, wie folgende Tabelle

[1] R. LENZ, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg (7) 30. 1882; Beibl. 7. 403. 1883.

zeigt. In ihr gibt *s* die Stärke des benutzten Alkohols in Volumprozenten bei etwa 15,6° C an; *d* und *λ* haben die frühere Bedeutung und ihre Werte sind für $^1/_2$ Normallösung mit 100 bezeichnet.

s	½ KJ		¼ KJ		⅕ KJ		$\frac{1}{16}$ KJ		½ NaJ	
	d	*λ*	*d*	*λ*	*d*	*λ*	*d*	*λ*	*d*	*λ*
0	100	100	51	52	27	27	13	14	82	80
27,9	50	50	25	25	—	—	—	—	88	40
51,0	38	35	19	18	11	9	—	—	—	—
74,7	29	26	15	13	8	8	—	—	27	23

Die Diffusion in alkoholischen Lösungen hat auch KAWALKI[1] nach der zweiten GRAHAMschen Methode untersucht und gefunden, daß die Diffusionskoeffizienten von KJ, NaJ und einigen anderen Salzen in Wasser und Alkohol etwa wie 2,2 zu 1 sich verhielten.

Alle diese Beziehungen erhalten ihre Aufklärung durch die Molekulartheorie von NERNST (s. später).

Aus der Literatur seien noch angeführt:

F. BEILSTEIN, Über die Diffusion von Flüssigkeiten. LIEB. Ann. **99**. 165. 1856. — A. LIEBEN, Über die Homogenität der Lösungen. LIEB. Ann. **101**. 77. 1857. — A. FICK, Erwiderung auf einige Stellen von BEILSTEINs Abhandlung. LIEB. Ann. **102**. 97. 1857. — LENSSEN, Eine Diffusionserscheinung. ERDMANNs Journ. **85**. 416. 1762. — DUBRUNFAUT, Mémoire sur la diffusion etc. C. R. **66**. 354. 1868. — R. SACHSSE, Über eine Regelmäßigkeit bei der Diffusion von Salzen. Chem. Centralbl. 1874. p. 237. — J. MAY, Über Hydrodiffusion. CARLs Repert. **11**. 185. 1875. — J. MILLS, On chemical repulsion. Chem. News **40**. 40. 1880. — E. LECHER, Über die sogen. „chemische Abstoßung". Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **82**. (II) 159. 1880. — T. MARTINI, Diffusionsfiguren. Nuov. Cim. (3) **9**. 156. 1882; Atti del. R. Inst. Ven. (6) vol. 6 u. 7. 1889. — A. WEINHOLD, Diffusion einer Salzlösung. Ztschr. f. d. physik. u. chem. Unterr. **1**. 262. 1888. — SP. U. PICKERING, Some experiments on the diffusion of substances in solution. Phil. Mag. (5) **35**. 127. 1893. — L. MARCHLEWSKI, Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Links-Weinsäure. Chem. Ber. **26**. 983. 1893. — L. MARINI, Coefficiente di diffusione del cloruro di sodio in diverse concentrazioni. Rend. Acc. dei Linc. (5) **4**. [2] 135. 1895. — L. BOSSE, Diffusionsversuch für zwei Flüssigkeiten. Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. **10**. 248. 1897. — J. C. GRAHAM, Diffusion von Salzen in Lösung. Ztschr. f. physik. Chemie. **50**. 257. 1904. — ST. LEDUC, Diffusion von Flüssigkeiten. Phys. Ztschr. **6**. 793. 1905; C. R. **139**. 986. 1904.

D. Einfluß der Temperatur auf die Diffusion.

Wächst die Temperatur, so steigt die Diffusionsgeschwindigkeit, dies Resultat fand schon GRAHAM, als er für dieselbe Substanz Untersuchungen bei 15,5° C und 48,8° C anstellte. DE HEEN[2] hat die Änderung der Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur zwischen 15 und etwa 60° C in folgender Weise untersucht. Flache, höchstens 5 mm hohe, breite Büchsen sind mit der Salzlösung gefüllt, durch fünf kurze, enge, auf der oberen Seite der Büchsen angebrachte Tubulaturen kommunizieren diese nach außen. Über dem Ganzen sitzt eine schützende Glocke, die unten durch eine enge Rille, oben durch ein kleines Loch Öffnungen nach außen hat. Diese Apparate werden auf passenden Trägern in ein weites Wassergefäß gesetzt, so daß die mit Salzlösung gefüllten Tubulaturen senkrecht nach oben stehen. Langsam dringt das Wasser durch die Rille der Glocke ein, und die Luft entweicht durch das obere Loch. Diffusion findet durch die kurzen Tubuli statt, wo sehr bald, wie DE HEEN annimmt, der stationäre Zustand eingetreten sein wird, da die Menge der Lösung in der Büchse und die des umgebenden Wassers als sehr groß gegen den Inhalt der Tubulaturen angesehen werden darf. Nach einiger Zeit werden die Apparate auseinander ge-

[1] W. KAWALKI, WIED. Ann. **52**. 166. 300. 1894; **59**. 637. 1896. — [2] P. DE HEEN, Bull. de l'Acad. Roy. de Belge (3) **8**. 219. 1884.

nommen und der Salzgehalt in ihnen bestimmt. Nach der (doch jedenfalls nicht genau gültigen) Formel für den stationären Zustand werden die Diffusionskoeffizienten berechnet. Um bei höheren Temperaturen zu beobachten, wird das Ganze in ein weiteres Gefäß gesetzt, in dem man durch erwärmtes Wasser die Temperatur konstant erhält. DE HEEN findet, wenn der Nullpunkt der Temperatur t auf 60° C gelegt und von da ab nach abwärts positiv gezählt wird, für:

$$MgSO_4 : k_t = 85(1 - 0{,}0119\,t)\,10^{-7}\,\frac{cm^2}{sec} \quad ;$$

$$KNO_3 : k_t = 307(1 - 0{,}0127\,t)\cdot 10^{-7}\,\frac{cm^2}{sec} \quad ;$$

$$NaCl : k_t = 272(1 - 0{,}0121\,t)\,10^{-7}\,\frac{cm^2}{sec} \quad ;$$

$$Na_2HPO_4 : k_t = 206(1 - 0{,}0128\,t)\cdot 10^{-7}\,\frac{cm^2}{sec} \quad ;$$

$$K_2CO_3 : k_t = 163(1 - 0{,}0127\,t)\,10^{-7}\,\frac{cm^2}{sec} \quad .$$

Hiernach sind die Temperaturkoeffizienten für die verschiedenen Substanzen uahe dieselben und es soll die Veränderlichkeit der Diffusion mit der Temperatur nnabhängig von der Natur des Salzes sein und nur von dem Lösungsmittel bestimmt werden. Für andere Lösungsmittel[1] als Wasser, z. B. Benzin, Äthylalkohol, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. soll k um so stärker mit der Temperatur wachsen, je mehr das der Reibungskoeffizient der Flüssigkeit tut.

Aus theoretischen Gründen hat NERNST[2] gefolgert, daß genügend genau bei verdünnten Lösungen

$$\text{für Neutralsalze:} \quad k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}026\,(t - 18)]$$

$$\text{und für Säuren und Basen:} \quad k_t = k_{18}\,[1 + 0{,}024\,(t - 18)]$$

sei, wo t die Temperatur in ° C bedeutet.

In der Tat liegen die von DE HEEN für wässerige Lösungen (s. oben) bestimmten Temperaturkoeffizienten (β), wenn man sie auf 18° C als Anfangspunkt der Zählung umrechnet, zwischen 0,024 und 0,028 und ähnliche Werte haben auch diese Koeffizienten für Zinksulfat nach H. F. WEBER[3] und nach SEITZ[4], ebenso findet SEITZ[4] für Zinkacetat $\beta = 0{,}024$ bei Zählung der Temperatur von 18° C als Ausgangspunkt.

Die Versuche von ÖHOLM[5], zwischen etwa 5 und 18° C, liefern allerdings für denselben Ausgangspunkt der Zählung etwas abweichende Zahlen für β z. B. HCl: $\beta = 0{,}019$; für LiCl: $\beta = 0{,}027$. ÖHOLM schließt, was schon GRAHAM ausgesprochen hatte, daß β um so größer je kleiner der Wert von k ist und daß allgemein der Temperaturkoeffizient für einen Elektrolyten gleich der Summe der Temperaturkoeffizienten für den osmotischen Druck und für das elektrische Leitvermögen des Elektrolyten sei. Da die von ÖHOLM gefundenen Werte von β, aber nur aus einem sehr kleinen Temperaturintervall bestimmt sind und nicht stark von 0,024 oder 0,026 abweichen, wird man wohl, bis zu neuen Bestimmungen, für verdünnte Lösungen die NERNSTschen Zahlen benutzen dürfen; s. auch später unter Molekulartheorie der Diffusion.

---

[1] P. DE HEEN, Bull. de l'Acad. Roy. de Belge (3) **19.** 197. 1890. — [2] W. NERNST, Ztschr. f. physik. Chem. **2.** 624. 1888. — [3] H. F. WEBER, WIED. Ann. **7.** 549. 1879. — [4] W. SEITZ, WIED. Ann. **64.** 770 u. 772. 1898. — [5] W. ÖHOLM, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 331. 1905.

Eine durch Temperaturverschiedenheiten in einer Lösung hervorgerufene Diffusion und dadurch bewirkte Konzentrationsänderung hat LUDWIG[1] bei Glaubersalz zuerst beobachtet und SORET[2] dann genauer auch bei anderen Salzen untersucht. Hält man den oberen Teil einer anfänglich homogenen Lösung konstant auf höherer Temperatur (70—80° bei SORET) und kühlt den unteren Teil beständig (auf 15—20° bei SORET) ab, so findet sich nach längerer Zeit (10—16 Tage) die Lösung unten konzentrierter als oben.

ARRHENIUS[3] fand, daß die VAN'T HOFFsche Theorie des osmotischen Druckes (s. später) nicht zur Erklärung der Erscheinung ausreichte. Er erwärmte die Lösungen oben auf 67° C und hielt sie unten auf 27° C. Da der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional ist, so hätten die Konzentrationen unten und oben ($c_u : c_o$) sich wie $240 : 200 = 1{,}133$ verhalten müssen. Meist aber war bei den etwa 90 Tage dauernden Versuchen $c_u : c_o < 1{,}133$, einzelne Stoffe z. B. Normallösungen von $\frac{1}{2}(CuSO_4)$ oder NaOH gaben auch größere Werte als den theoretischen. — Ähnliches findet ABEGG[4], der das Phänomen durch das Anwachsen eines kleinen Kristalls aus dem gelösten Salze demonstriert, der von Anfang an in den unteren kühlen Teil der Lösung gebracht wurde.[5]

E. Diffusion in Kolloiden.

GRAHAM[6] verglich die Geschwindigkeit der Diffusion von Kochsalz in erstarrter Gelatine mit der in Wasser und fand sie ziemlich gleich, so daß also die Bewegung einer Kristalloidsubstanz in einem Kolloid keine merkliche Verzögerung erfährt, während ein Kolloid sich nur sehr langsam durch ein zweites hindurchbewegt. Dieser Versuch wurde in einer vertikalen Röhre angestellt, dessen untere Hälfte mit einem Gemisch von Gelatine und Kochsalz, dessen obere Hälfte nur mit Gelatine gefüllt war. DE VRIES[7] hat die Beobachtung bestätigt, indem er u. A. aus gesättigter Lösung Kupfersulfat durch Gelatine oder chromsaures Kali durch Kieselsäuregallerte diffundieren ließ und sie mit der Diffusion durch Wasser verglich. Daß die Schwere keinen merklichen Einfluß auf die Diffusion hat zeigte DE VRIES, indem er die farbige Salzlösung einmal über, das andere Mal unter die Gelatine schichtete, wobei die Färbung derselben in beiden entgegengesetzten Richtungen gleich schnell fortschritt. Ganz ähnliche Versuche sind später von DETLEFSEN[8] und von CHABRY[9] beschrieben worden, welch' letzterer bei Gelatine und hyalinem Knorpel die aus dem FICKschen Gesetz folgende Beziehung $x / \sqrt{t} = \text{const}$ (x = Wegstrecke, um die in der Zeit t die farbige Grenze in der Gelatine oder dem Knorpel fortgerückt ist) im ganzen bestätigt fand.

Auch die Versuche von VOIGTLÄNDER[10] mit 1—5%iger Agargallerte ergaben die Richtigkeit dieser Beziehung. Die Diffusionskoeffizienten verschiedener Stoffe (Salzsäure, Salpetersäure, Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Kaliumchlorid u. s. w.) in der Gallerte bestimmte VOIGTLÄNDER nach der ersten GRAHAMschen Methode, wobei die Gallerte in einem oben geschlossenen Glaszylinder sich befand, dessen Mündung, durch Drahtnetz etwas geschlossen, in ein großes Becherglas mit der Lösung tauchte. Die Lösung wurde durch langsames Nach- und Abfließen frischer Lösung stets möglichst unverändert erhalten. VOIGTLÄNDER brach den Versuch ab, ehe die Diffusion die obere Grenze des Gallertzylinders erreicht hatte und

---

1 C. LUDWIG, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **20.** 539. 1856. — 2 CH. SORET, Arch. de Genève (3) **2.** 48. 1879; **4.** 209. 1880. — 3 SV. ARRHENIUS, Öf. Svensk. Vet. Ak. Föih. 1894. p. 61; Beibl. **22.** 827. 1898. — 4 R. ABEGG, Ztschr. f. physik. Chem. **26.** 161. 1898. — 5 Siehe auch: W. D. BANCROFT, BOLTZMANN Festschrift p. 553. 1904. — 6 TH. GRAHAM, Phil. Trans. **151.** 183. 1861. — 7 H. DE VRIES, Maandblad voor Naturw. **11.** 118. 1884; Beibl. **9.** 160. 1885. — 8 E. DETLEFSEN, Ztschr. zur Förd. d. physik. Unterrichts **2.** 249. 1885; Beibl. **10.** 558. 1886. — 9 L. CHABRY, Journ. de Phys. (2) **7.** 114. 1888. — 10 F. VOIGTLÄNDER, Ztschr. f. physik. Chem. **3.** 316. 1889.

konnte so nach Bestimmung der in die Gallerte eingetretenen Salzmenge die Formel (5) zur Berechnung von k anwenden. Die gefundenen Werte von k sind meist etwas kleiner als für Diffusion in Wasser, scheinen aber mit den verschiedenen, freilich stets geringen Konzentrationen von Agar–Agar sich nicht zu ändern. — Beobachtet man aber die Diffusion, z. B. in stärker konzentrierter Agargallerte oder Gelatine, so wird dadurch nach NELL[1] und nach BECHHOLD und ZIEGLER[2] die Diffusion sowohl für Elektrolyte wie für Nichtelektrolyte verlangsamt. Ebenso zeigten die letzteren, daß die Anwesenheit von Elektrolyten oder Nichtelektrolyten in der Gelatine oder Agargallerte die Diffusion dritter Stoffe in dieser beeinflußt und zwar meistens verzögert.

Eine interessante Diffusionserscheinung in Gallerte, die sogen. LIESEGANGschen Ringe, hat LIESEGANG[3] zuerst beobachtet. Eine horizontal gelegte Glasplatte war mit Gelatine bedeckt, in der etwas Kaliumchromat gelöst war. Brachte man einen Tropfen Silbernitrat auf die Gelatine, so diffundierte dieser in die Gelatine und erzeugte einen Niederschlag von Silberchromat, der nicht kontinuierlich, sondern in deutlichen Ringen um den Tropfen herum sich lagerte. Bei etwas anderer Form des Versuchs taucht eine offene, enge Glasröhre, mit sehr verdünnter Lösung von Kaliumchromat in Gelatine gefüllt, in ein weites Gefäß mit konzentrierter Silbernitratlösung. Bei der Diffusion des Silbernitrats in der Gelatine bilden sich in dieser dünne, deutlich sichtbare Schichten von Silberchromat, deren Abstand genau gemessen werden kann. Diese Erscheinungen entstehen nach OSTWALD[4] durch Übersättigung der Lösung in der Gelatine mit Silbersalz, der Niederschlag erfolgt aber erst, wenn die metastabile Grenze überschritten ist. An den gebildeten Niederschlag lagert sich das Silberchromat, mit dem die Umgebung des Ringes übersättigt ist; das dauert so lange, bis das lösliche Chromat aus der Nähe in den Niederschlag gegangen ist. Dann wandert das Silbersalz über den Ring hinaus, übersättigt ein neues, entfernteres Gebiet und der Vorgang wiederholt sich. — Natürlich tritt dies Phänomen außer bei den genannten Stoffen noch bei vielen anderen auf, wie MORSE und PIERCE[5] gezeigt haben; z. B. bei Lösung von Na_2SO_4 in Gelatine und diffundierendem $Pb(NO_3)_2$, wo der Niederschlag $PbSO_4$ ist u. s. w. Die genannten Forscher haben mit der zweiten oben angeführten Form des Versuchs gezeigt, daß, wie es die Diffusionstheorie verlangt, $x/\sqrt{t} = \text{const}$ ist, wo x der Abstand der horizontalen, parallelen Niederschlagsschichten von einer Horizontalebene ist und t die Zeit bedeutet, und haben versucht, einen Wert für die Diffusionskonstante von Silbernitrat durch Gelatine, die festes Kaliumchromat enthält, abzuleiten.

Die Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur in 1—5%iger Agargallerte findet VOIGTLÄNDER ebensogroß wie bei der Diffusion in Wasser.

Aus der Literatur seien noch angeführt:

B. VON TIETZEN-HENNIG, Über scheinbar feste Elektrolyte. WIED. Ann. **35**. 467. 1888. — M. W. BEYERINCK, Ein einfacher Diffusionsversuch. Ztschr. f. physik. Chemie **3**. 110. 1889. — S. LEDUC, Diffusion dans le gelatine. C. R. **132**. 1500. 1901. — N. PRINGSHEIM, Über chemische Niederschläge in Gallerte. Ztschr. f. physik. Chemie **17**. 473. 1895. — D. CALUGAREANU u. V. HENRI, Diffusion von Farbstoffen in Gelatine. C. R. des séances de la soc. biol. 1901. p. 112; Beibl. **25**. 791. 1902; **27**. 1055. 1903; Bull. Bukarest **12**. 158. 1903. — G. QUINCKE, Niederschlagsmembranen und Zellen in Gallerten und Lösungen von Leim, Eiweiß und Stärke. Ann. d. Phys. **11**. 447. 1903.

[1] P. NELL, Ann. d. Phys. **18**. 323. 1905. — [2] H. BECHHOLD und J. ZIEGLER, Ztschr. f. physik. Chem. **56**. 105. 1906. — [3] R. E. LIESEGANG, Chemische Fernwirkungen. Düsseldorf 1896. 8 pp.; Chemische Reaktionen in Gallerten. Düsseldorf 1898. — [4] W. OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chemie. 2. Aufl. 2. Abt. p. 780. — [5] H. W. MORSE u. G. W. PIERCE, Ztschr. f. physik. Chemie **45**. 589. 1903.

2. Diffusion durch Scheidewände (Osmose).

Die ältesten Versuche stammen von NOLLET[1] (1748), PARROT[2] (1803), N. W. FISCHER[3] (1812) u. A., doch wurden sie nur wenig beachtet, bis DUTROCHET[4] (1826 und später) zahlreiche Arbeiten über unseren Gegenstand veröffentlichte und auch den Namen Endosmose und Exosmose einführte. Von dieser Zeit ab mehren sich die Untersuchungen, sind aber oft mehr physiologischen als physikalischen Inhalts. BRÜCKE[5] (1842) suchte eine Theorie der Erscheinungen zu geben, VIERORDT[6] (1845 u. 1848) stellte als erster genaue Versuche an, JOLLY[7] (1848) entwickelte den Begriff des endosmotischen Äquivalents, dessen Bedeutung von LUDWIG[8] bestritten wird und den sich ECKHARD[9] genauer zu bestimmen bemüht. FICK[10] (1854 u. 1857) sucht die BRÜCKEsche Theorie weiter auszubilden, findet sie aber unzulänglich, GRAHAM[11] (1861) stellt die Unterscheidung von Kolloiden und Kristalloiden auf, TRAUBE[12] (1867) lehrt Niederschlagsmembranen darstellen, die dann PFEFFER[13] (1877) zu eingehenden experimentellen Bestimmungen benutzt, denen sich die von DE VRIES[14] (1884), TAMMANN[15] (1888), WALDEN[16] (1892) u. A. anschließen.

a) Diffusion durch tierische und pflanzliche Membranen.

Die schon von N. W. FISCHER, MAGNUS, DUTROCHET beobachtete Grunderscheinung ist die folgende: Trennt eine Scheidewand (die wir oft Membran nennen werden) zwei miteinander mischbare Flüssigkeiten, von denen wenigstens die eine imstande ist, in den Raum der Scheidewand einzudringen (zu imbibieren), so findet ein Durchströmen dieser Flüssigkeit durch die Membran und ein Mischen der beiden Flüssigkeiten statt. Bis zu TRAUBEs Entdeckung der Niederschlagsmembranen wandte man, abgesehen von einigen Versuchen GRAHAMs, stets solche Membranen an, welche von beiden Flüssigkeiten (meist eine Salzlösung und das Lösungsmittel) durchdrungen wurden und betrachtete diesen doppelseitigen Strom als eine bei der Osmose notwendige Erscheinung.

Fast alle älteren Untersuchungen sind mit Apparaten angestellt, die dem von DUTROCHET benutzten Endosmometer ähnlich waren. Dies einfache Instrument besteht in einem Trichter, dessen Ausflußröhre verlängert und mit einer Teilung versehen ist, während seine weite Öffnung durch die Membran verschlossen wird. In den mit der Öffnung nach unten gekehrten Trichter wird die eine Flüssigkeit (kurz die Salzlösung) gegossen, und er dann in ein weiteres Gefäß mit der anderen Flüssigkeit (dem Wasser) gesetzt. Durch die Membran tritt die Osmose ein, deren Stärke man an dem Stande der Flüssigkeit im geteilten Rohre ablesen kann. Will man mit diesem Instrument einigermaßen genaue Resultate haben,

---

[1] NOLLET, Histoire de l'Acad. roy. des sciences 1748. p. 101. — [2] F. PARROT, Grundriß der theoretischen Physik. Dorpat u. Riga Bd. 2. 331. 1811. — [3] N. W. FISCHER, GILBERTs Ann. **72.** 300. 1822. — [4] R. J. H. DUTROCHET, Agent immédiat du mouvement vital etc. Paris 1826; Ann. chim. phys. vol. 35. 37. 49. 51; Mémoires pour servir à l'histoire anat. et physiol. des vegetaux et des animaux t. 1. Paris 1837. — [5] E. BRÜCKE, Diss. Berlin 1842; POGG. Ann. **58.** 77. 1843. — [6] K. VIERORDT, GRIESINGERs Archiv f. physiol. Heilkunde **6.** 651. 1847; **7.** 272. 1848; POGG. Ann. **73.** 519. 1848. — [7] PH. JOLLY, HENLE u. PFEIFERs Ztschr. f. rat. Med. **7.** 83. 1849; POGG. Ann. **78.** 261. 1849. — [8] C. LUDWIG, HENLE u. PFEIFERs Ztschr. f. rat. Med. **8.** 1. 1849; POGG. Ann. **78.** 307. 1849. — [9] C. ECKHARD, Beiträge zur Anat. u. Physiol. 1855—1863. — [10] A. FICK, POGG. Ann. **92.** 333. 1854; MOLESCHOTTs Untersuchungen zur Naturlehre **3.** 294. 1857. — [11] TH. GRAHAM, Phil. Trans. **151.** 183. 1861; LIEBIGs Ann. **121.** 1. 1862. — [12] M. TRAUBE, Archiv f. Anat. u. Physiol. 1867. p. 87 u. 129; Botanische Zeitung 1875. p. 56 u. 65. — [13] W. PFEFFER, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. — [14] H. DE VRIES, Arch. néerland. **13.** 344. 1878; Ztschr. f. physik. Chemie **2.** 415. 1888. — [15] G. TAMMANN, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg **35.** 169. 1887; WIED. Ann. **34.** 299. 1888. — [16] P. WALDEN, Ztschr. f. physik. Chemie **10.** 619. 1892.

so muß man den Druck auf die beiden Seiten der Membran angenähert gleich, d. h. die Flüssigkeiten in gleichem Niveau erhalten, was durch Zu- oder Abfüllen bei der äußeren Flüssigkeit leicht zu erreichen ist. Die Osmose geht so lange vor sich, bis beide Flüssigkeiten gleiche Zusammensetzung haben und es kann, wenn z. B. die Osmose des Wassers sehr viel stärker ist als die der Salzlösung bei Vernachlässigung der angeführten Vorsichtsmaßregel zu großen Druckdifferenzen in beiden Gefäßen kommen, die dann einen Filtrationsstrom durch die Membran erzeugen, der das Resultat vollkommen falsch machen würde. Diese Fehlerquelle wurde zuerst sorgfältig vermieden von VIERORDT, der die Osmose von Zuckerlösung gegen Wasser und von Kochsalzlösung gegen Wasser durch Stücke der Schweinsharnblase beobachtete. Sein Apparat war von dem oben beschriebenen sehr verschieden, indem die bei ihm vertikal ausgespannte Membran zwei horizontale, mit den Flüssigkeiten gefüllte Glasröhren trennte. VIERORDT kam zu dem, schon von DUTROCHET gewonnenen Resultate, daß die Stärke der Endosmose bei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Körpers proportional sei den Differenzen zwischen den Konzentrationen der Lösungen. Freilich zeigen die Versuche, aus denen dieser Satz geschlossen wurde, große Unterschiede untereinander.

Zu demselben, nur anders formulierten, Gesetz wurde JOLLY geführt, indem er eine unten mit der Blase zugebundene und mit der Salzlösung gefüllte Röhre in oft erneuertes Wasser tauchen ließ und die Änderungen der Lösung in der Röhre durch Wägung bestimmte. Er bezeichnet diejenige Menge Wasser, durch die eine Gewichtseinheit Stoff ersetzt wurde, als das endosmotische Äquivalent des Stoffes und schließt aus seinen Versuchen, daß für dieselbe Temperatur und Membran das endosmotische Äquivalent für einen Stoff eine konstante Größe sei. Indes zeigen schon JOLLYs Versuche, was auch LUDWIG[1], CLÖTTA[2] u. A. hervorhoben, eine Abhängigkeit des endosmotischen Äquivalents von der Konzentration der diosmierenden Flüssigkeiten, die bei verschiedenen Lösungen und Membranen verschieden ist. Deshalb haben ECKHARD[3] und seine Schüler die Äquivalente für den Herzbeutel der Kuh zu bestimmen gesucht, indem sie die Lösungen möglichst bei konstanter Konzentration erhielten. Nach C. E. E. HOFFMANN[4] sind diese endosmotischen Äquivalente:

Substanz	Äquivalent	Substanz	Äquivalent
Salpetersaurer Baryt	0,391	Schwefels. Magnesia + 10 aq	4,913
Salpetersaurer Harnstoff	0,842	Schwefelsaures Natron	5,480
Jodkalium	1,093	Phosphors. Natron + 24 aq	5,869
Salpetersaures Kali	1,225	Kohlensaures Natron	10,554
Schwefels. Natron + 10 aq	1,863	Schwefelsaure Magnesia	12,467
Chlorammonium	1,967	Phosphorsaures Natron	16,292
Harnstoff	2,047		
Kochsalz	3,293	Zucker	Schwankend für verschiedene Membranen zwischen 7 und 20
Kohlens. Natron + 10 aq	3,292		

Alle diese Versuche sind nach JOLLYs Methode angestellt und beziehen sich auf die Osmose konzentrierter Lösungen gegen reines Wasser. Ließ man Salzlösungen gegeneinander osmieren und hielt jede von ihnen stets auf derselben Konzentration, so änderte sich das Äquivalent nur wenig mit der Konzentration der einen Lösung, wenn die andere gesättigt war, und der Salzstrom war nahezu der Konzentrationsdifferenz proportional.

[1] C. LUDWIG, l. c. — [2] CLÖTTA, Dissert. Zürich 1851. — [3] C. ECKHARD, Beiträge zur Anat. u. Physiol. **1.** 95. 1855; **2.** 1. 31. 159. 1860; **3.** 51. 85. 1863; POGG. Ann. **128.** 61. 1866. — [4] C. E. E. HOFFMANN, ECKHARDs Beiträge **2.** 59. 1860.

Andere Versuche von HARZER[1] und W. SCHMIDT[2] gaben abweichende Resultate und man muß schließen, daß auch für dieselbe Membran nur innerhalb sehr mäßiger Konzentrationsunterschiede das endosmotische Äquivalent als nahezu konstant anzusehen ist.

Über die Steighöhen in einem dem DUTROCHETschen ähnlichen Endosmometer hat GRAHAM[3] zahlreiche Versuche angestellt und, wie zum Teil DUTROCHET vor ihm, gefunden, daß für tierische Membranen die Säuren negative Osmose zeigen, d. h. daß sie stärker durch die Blase strömen als das Wasser, und daß die Alkalien dagegen die größte positive Osmose haben. Das ist neuerdings von HINTEREGGER[4] bestätigt worden.

Das Stärkeverhältnis der zwei entgegengesetzt gerichteten Diffusionsströme durch die Membran hängt sowohl von der Natur der beiden Flüssigkeiten als von der Membran ab. Durch tierische und pflanzliche Membranen, die wässerige Lösungen von reinem Wasser trennen, geht im allgemeinen das Wasser sehr viel stärker als der gelöste Körper hindurch, so daß eine beträchtliche Niveaudifferenz zwischen beiden Flüssigkeiten entstehen kann. Aber auch für die verschiedenen gelösten Körper ist eine solche Membran sehr verschieden durchlässig. Schon GRAHAM fand, daß Kristalloidsubstanzen fast so schnell durch eine Membran aus Kolloidsubstanz (Pergamentpapier, tierische Membran u. s. w.) hindurchdiffundieren, als fände freie Diffusion statt, während die Kolloide nur sehr langsam und in sehr geringer Menge hindurchgehen. Dadurch bot die Osmose GRAHAM ein bequemes Mittel, um verschieden gelöste Substanzen vermittelst seines Dialysators, der sich nur wenig von DUTROCHETs Endosmometer unterscheidet, zu trennen. Z. B. diffundierten in 24 Stunden bei 10—15° C folgende relative Gewichtsmengen durch eine Membran von Pergamentpapier, die den wesentlichen Bestandteil des Dialysators bildete:

Substanz	Gewichtsmenge	Substanz	Gewichtsmenge
Chlornatrium . . .	1	Mannit	0,349
Stärkemehlzucker . .	0,284	Milchzucker . . .	0,185
Alkohol	0,476	Rohrzucker	0,214
Glyzerin	0,440	Arabisches Gummi .	0,004

Arabisches Gummi, das einzige Kolloid der Tabelle, diffundiert also bei weitem am langsamsten.

Die Natur der Membran macht sich z. B. bei der Osmose von Wasser und Alkohol sehr geltend; werden die beiden Flüssigkeiten durch eine tierische oder pflanzliche Scheidewand getrennt, so geht der stärkere Strom vom Wasser zum Alkohol, während bei einer Kautschukmembran das Umgekehrte stattfindet.

Eine Schweinsblase, die Methylalkohol vom Äther trennt, läßt den Alkohol hindurch, den Äther nicht; setzt man an Stelle der Blase eine Kautschukmembran, so diffundiert durch sie der Äther hindurch, während der Methylalkohol nicht hindurchgeht. So konnte RAOULT[5] Druckdifferenzen bis zu 50 Atm. erzeugen, ohne daß die einseitige Diffusion (Osmose) aufhörte. Schweinsblase und Kautschukmembran sind also für ein Gemisch von Methylalkohol und Äther im entgegengesetzten Sinne semipermeabel.

Die Durchlässigkeit einer Membran für die Elüssigkeiten hängt eng mit ihrem Absorptionsvermögen zusammen[6], wie z. B. FLUSIN[7] sowohl für Schweinsblase wie für Kautschukmembranen fand. Je größer die Absorption der Membran für die

[1] J. HARZER, VIERORDTs Archiv f. physiol. Heilk. **15.** 194. 1856. — [2] W. SCHMIDT, POGG. Ann. **102.** 122. 1857. — [3] TH. GRAHAM, Phil. Trans. **144.** 117. 1854. — [4] F. HINTEREGGER, Berl. Ber. **12.** 1619. 1880. — [5] F. M. RAOULT, Ztschr. f. physik. Chemie **17.** 737. 1895. — [6] G. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Chemie **22.** 481. 1897. — [7] G. FLUSIN, C. R. **126.** 1497. 1898; **131.** 1308. 1900.

Flüssigkeit, um so größer war die Diffusionsgeschwindigkeit durch sie. Doch soll diese Geschwindigkeit nicht mit dem Flüssigkeitsvolumen, das überhaupt von der Membran aufgenommen werden kann, proportional sein, sondern mehr von der in den ersten Minuten aufgenommenen Flüssigkeitsmenge abhängen, wie folgende Tabellen über die Diffusionsgeschwindigkeit in Äthylalkohol hinein zeigen:

Durch eine Kautschukmembran

Diffundierende Flüssigkeit	Relative Diffusions-geschwindigkeit	Anzahl der von 100 gr Kautschuk absorbierten Kubikzentimeter nach		
		1 Minute	5 Minuten	24 Stunden
Schwefelkohlenstoff	193,8	65	233	811
Chloroform	145,3	33	159	964
Toluol	76,0	24	116	740
Äther	76,0	19	90	343
Benzin	57,0	17	96	586
Xylol	50,3	15	95	685
Petroläther	47,5	13	71	438
Benzylchlorid	13,3	7	25	439
Terpentinöl	11,4	4	17	552
Petroleum	8,5	3	10	367
Nitrobenzol	2,8	2	6	136
Methylalkohol	—	—	—	2

Durch Schweinsblase.

Diffundierende Flüssigkeit	Relative Diffusions-geschwindigkeit	Anzahl der von 100 gr Blase in 5 Min. absorbierten Kubikzentimeter
Wasser	4674	121,9
Methylalkohol	1748	28,7
Amylalkohol	646	7,2
Amylacetat	532	6,8
Chloroform	456	5,5
Benzin	266	5,0
Äthylalkohol	—	3,0

Die Vorstellung, die man sich hiernach von dem Vorgang der Osmose durch Membranen, die keine größeren Poren haben, bilden kann, wird mit den schon von Liebig[1] und Graham[2] entwickelten Ideen Ähnlichkeit haben. Die Membran nimmt je nach ihrem Absorptionsvermögen (je nach ihrem Lösungsvermögen der betreffenden Substanz) die berührenden Flüssigkeiten auf, sättigt sich mit ihnen und gibt auf der anderen Seite durch Lösung und Diffusion die hindurchgegangene Flüssigkeit wieder ab. Mit Hilfe des Begriffs des osmotischen Druckes (s. später) lassen sich nach Nernst[3] diese Vorgänge noch genauer verfolgen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Osmose scheint geringer als auf die freie Diffusion, so fand Graham[4] die in drei Stunden durch Pergamentpapier diffundierten Mengen einer 2 % igen Kochsalzlösung bei

$10^0 = 1$	$30^0 = 1,20$
$20^0 = 1,07$	$40^0 = 1,37$

[1] J. Liebig, Über einige Ursachen der Säftebewegung im tierischen Organismus. Braunschweig 1848; Liebigs Ann. **121**. 78. 1862. — [2] Th. Graham, Phil. Trans. **151**. 183. 1861; Liebigs Ann. **121**. 1. 1862. — [3] W. Nernst, Ztschr. f. physik. Chemie **6**. 37. 1890. — [4] Th. Graham, l. c.

W. Schmidt[1] konnte die Geschwindigkeit (v) der Osmose durch tierische Membran in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur (t) durch einen Ausdruck der Form $v = \alpha + \beta t + \gamma t^2$ darstellen, dasselbe ergab sich Eckhard[2] zwischen 10 und 83° C.

Geschieht die Osmose unter dem hohen Drucke von 500 Atm., so fand Röntgen[3], daß durch Hausenblase oder Goldschlägerhaut, die Wasser und Zinksulfatlösung voneinander trennte, etwa 20 % Wasser mehr durch die Membran zur Lösung ging als bei dem Drucke von 1 Atm., das wird verständlich durch die Abnahme der Viskosität des Wassers bei gesteigertem Drucke.

Aus der Literatur seien noch angeführt:

Witting, Bemerkungen u. s. w. über das Vermögen der tierischen Blase Flüssigkeiten durch sich hindurchzulassen. Gilberts Ann. **74.** 425. 1823. — J. W. Döbereiner, Über u. s. w. die pneumatisch kapillare Tätigkeit gesprungener Gläser. Jena 1823. — S. D. Poisson, Note sur des effets, qui peuvent être produits par la capillarité etc. Ann. chim. phys. **35.** 98. 1826. — G. Magnus, Über einige Erscheinungen der Kapillarität. Pogg. Ann. **10.** 153. 1827. — Wach, Über das Phänomen, welches von Dutrochet mit dem Ausdruck Endosmose u. s. w. bezeichnet wurde. Schweiggers Journ. d. Chem. u. Phys. **88.** 20. 1830. — E. B. Jerichau, Über das Zusammenströmen flüssiger Körper, welche durch poröse Lamellen getrennt sind. Pogg. Ann. **34.** 613. 1835. — G. Matteucci und Cima, Mémoire sur l'endosmose. Ann. chim. phys. **13.** 63. 1845. — P. Gardner, Researches of the function of plants etc. Phil. Mag. **28.** 425. 1846. — G. Rainey, Of the cause of endosmose and exosmose. Phil. Mag. **29.** 179. 1846. — Barreswil, Explication proposée pour le phénomène de l'endosmose. C. R. **31.** 898. 1850. — Cima, Sull' evaporazione e la trasudazione dei liquidi attraverso le membrane animali. Mem dell' Acad. di Torino (2) **13.** 267. 1853. — Buchheim, Beiträge zur Lehre von der Endosmose. Vierordts Archiv f. physik. Heilkunde **12.** 217. 1853. — Lhermite, Recherches sur l'endosmose. Ann. chim. phys. (3) **43.** 420. 1854. — Th. Graham, On the concentration of alcohol in Sömmerings experiments. Athen 1854. p. 1208. — Morin, Nouvelles experiences sur la perméabilité des vases poreux etc. Mém. de la soc. de Genève **13.** 251. 1854. — A. P. Dubrunfaut, Note sur l'osmose etc. C. R. **41.** 834. 1855; **63.** 838. 944. 1866; **66.** 354. 1868. — W. von Wittich, Über Eiweißdiffusion. Müllers Archiv für Anat. u. Physiol. **1.** 97. 1855. — W. Hofmeister, Über das Steigen des Saftes der Pflanzen. Flora 1858. p. 1. — Maggiorani, Sull' endosmosi dell' albumina. Cim. **6.** 70. 1858. — Krüg, Nonulla de theoria endosmoseos etc. Dissert. Lipsiae 1859. — W. Schuhmacher, Über Membrandiffusion. Pogg. Ann. **110.** 337. 1860. Die Diffusion und ihre Beziehung zur Pflanze. Leipzig und Heidelberg 1861. — Botkin, Untersuchungen über die Diffusion organ. Stoffe. Virchows Archiv f. pathol. Anat. **20.** 26. 1860. — A. Adrian, Über Diffusionsgeschwindigkeiten u. s. w. bei getrockneten Membranen. Eckhards Beiträge **2.** 185. 1860. — Heynsius, Über Eiweißdiffusion. Stud. des physiol. Inst. zu Amsterdam 1861. p. 1. — Mandl, De l'osmose pulmonaire etc. Arch. gen. de med. (5) **16.** 49. 161. 1860. — E. Pollacci, Sull' ascensione delle sostanze solubili nel suolo. Cim. **14.** 5. 1861. — H. Hoffmann, Ein Diffusionsversuch. Pogg. Ann. **117.** 263. 1862. — E. Guignet, Phénomènes de transport à travers les corps poreux etc. C. R. **55.** 740. 1862. — Payen, Osmose dans les sucreries. C. R. **65.** 692. 1867. — A. Rosenstiehl, Sur la nature de la force motrice, qui produit les phénomènes d'endosmose. C. R. **70.** 617. 1868. — Becquerel, Sur l'influence de la pression dans les phénomènes d'endosmose etc. C. R. **75.** 50. 1872. — J. Baranetzky, Diosmotische Untersuchungen. Pogg. Ann. **147.** 195. 1872. — Carlet, Sur un nouvel osmomètre. C. R. **76.** 377. 1873. — Metger, Über Endosmose. Progr. Flensburg. 1875. — H. Gal, Recherches sur le passage des liqueurs alcooliques des corps poreux. C. R. **96.** 338. 1883. — F. Wibel, Die Änderungen der osmot. Erscheinungen u. s. w. Abhandl. d. naturw. Ver. Hamburg-Altona **7.** 1883. — Regeczy, Beiträge zur Lehre der Diffusion der Eiweißlösungen. Pflügers Archiv f. Physiol. **34.** 431. 1884. — R. A. Lundie, Über den Durchgang von Wasser und anderen Substanzen durch Gummielastikumhäutchen. Beibl. **23.** 927. 1899; aus Proc. Roy. Soc. Edinburgh **22.** 258. 1898. — G. Dorléans, Über einige Eigenschaften der Osmose wässeriger Lösungen. Beibl. **30.** 14. 1906; aus Soc. franc. de Phys. No. 232. p. 4. 1905.

b) Diffusion durch halbdurchlässige Membranen.

Während die bisher besprochenen tierischen und pflanzlichen Membranen individuell verschieden sind und also untereinander kaum vergleichbare Resultate

[1] W. Schmidt, Pogg. Ann. **102.** 122. 1857. — [2] C. Eckhard, Pogg. Ann. **128.** 61. 1866. — [3] W. C. Röntgen, Wied. Ann. **45.** 101. 1889.

liefern und während sie auch fast alle, mehr oder weniger, sowohl für die Lösungsmittel als auch für die gelösten Stoffe durchlässig sind, gelang es M. Traube[1], bei Untersuchungen über die Zellbildung halbdurchlässige (semipermeable) Membranen herzustellen, bei denen von der berührenden Lösung wesentlich nur der eine Bestandteil (meist das Lösungsmittel) durch die Membran geht. Diese Entdeckung hat den Anstoß zu sehr wichtigen experimentellen Untersuchungen von Pfeffer[2] u. A. gegeben, und van't Hoff[3] veranlaßt den Begriff des osmotischen Druckes weiter auszubilden, wodurch ein ganz neues Licht auf die Diffusionserscheinungen geworfen und es Nernst[4] ermöglicht wurde, eine kinetische Theorie der Diffusion zu entwickeln.

Die von Traube hergestellten Membranen sind Niederschlagsmembranen, d. h. sie entstehen an der Berührungsfläche zweier chemisch aufeinander wirkender Lösungen als der dort erzeugte Niederschlag. Tauchte Traube z. B. die untere Mündung eines Glasröhrchens, in die einige Tropfen flüssigen β-Leims[5] eingesogen waren, in Gerbsäurelösung, so überzog sich die Öffnung des Röhrchens mit einer Niederschlagsmembran von gerbsaurem Leim; ebenso erhält man eine Membran von Ferrocyankupfer, wenn man z. B. Lösungen von Ferrocyankalium und Kupfersulfat zur Berührung bringt. Solche Membranen sind freilich sehr zart und leicht zerreißlich, doch wird dieser Schwierigkeit bei osmotischen Versuchen dadurch abgeholfen, daß man den zu untersuchenden Stoffen auf jeder Seite der Membran kleine Mengen eines der Membranbildner beigibt. Die Membranbildner bessern jeden Defekt in der Membran sofort wieder aus, indem sie, chemisch aufeinander wirkend, neue Membranstücke erzeugen. Traube hat qualitativ die Osmose durch viele solcher Niederschlagsmembranen untersucht und gefunden, daß dieselben für ihre Membranbildner und viele gelöste Stoffe undurchdringlich sind, während sie wieder andere Stoffe, vor allem Säuren, leicht durchlassen. Übrigens ist auch die Undurchlässigkeit solcher Membranen, wie z. B. de Vries[6] und Quincke[7] zeigten, für keinen Stoff eine absolute, vielmehr kann man nur sagen, daß sie manche Substanzen nur sehr langsam und in sehr geringer Menge hindurchlassen. Die Ursache für dies Verhalten suchte M. Traube[8] in der Annahme, daß die Membranen sehr enge Poren enthielten, durch die nicht alle Molekeln hindurchtreten konnten, die Membranen sollten als „Molekelsiebe" wirken. Ostwald[9] meinte, es seien die Ionen, nicht die Molekeln, der Stoffe der Lösung, deren Fähigkeit oder Unfähigkeit durch die Membran zu gehen, die Erscheinung bewirke. Tammann[10] endlich sieht in der Lösungsfähigkeit der Stoffe in der Membran die Ursache für deren Permeabilität den verschiedenen Substanzen gegenüber, wie das früher schon für ein Kautschukhäutchen oder Schweinsblase angeführt worden ist und wie er es z. B. an einem bereits von Lhermite[11] angestellten Versuch demonstrierte. Dieser schichtete in einer vertikalen Röhre nach ihren spezifischen Gewichten geordnet Chloroform, Wasser, Äther übereinander, dann nahm das Volumen des schweren Chloroforms zu, da Äther, der in Wasser löslich, durch dieses hindurch zum Chloroform diffundierte. Wasser war also hier gewissermaßen die halbdurchlässige Membran.

Besser noch zeigt ein Versuch von Nernst[12], wie die verschiedene Löslichkeit der Stoffe in einer sie trennenden Membran diese semipermeabel machen kann: Ein umgekehrter Trichter läuft nach oben in eine Kapillare aus, während

---

[1] M. Traube, l. c. — [2] W. Pfeffer, l. c. — [3] J. H. van't Hoff, Arch. néerland. **20.** 239. 1885; Ztschr. f. physik. Chemie **1.** 481. 1887. — [4] W. Nernst, Ztschr. f. physik. Chemie **2.** 611. 1888. — [5] Längere Zeit auf 100° erhitzte Leimlösung, die dadurch auch nach dem Erkalten flüssig bleibt. — [6] H. de Vries, Arch. néerland. **13.** 344. 1878. — [7] G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** 118. 1877. — [8] M. Traube, l. c. — [9] W. Ostwald, Ztschr. f. physik. Chemie **6.** 71. 1890. — [10] G. Tammann, Ztschr. f. physik. Chemie **10.** 255. 1892; Gött. Nachr. 1891. p. 213. — [11] Lhermite, Ann. chim. phys. (3) **43.** 420. 1854. — [12] W. Nernst, Ztschr. f. physik. Chemie **6.** 37. 1890; Theoretische Chemie. 5. Aufl. p. 132.

seine weite Öffnung unten durch eine mit Wasser gesättigte Schweinsblase geschlossen ist. Füllt man den Trichter bis in die Kapillare mit einer Lösung von Benzol in Äther und taucht seinen unteren Teil in reinen Äther, so dringt Äther, der sich in Wasser löst, während das Benzol dies nur sehr wenig tut, von außen durch die Wassermembran und man sieht die Flüssigkeit im Kapillarrohr bald steigen. Damit die Wasserhaut bei dem Vorgang nicht zerstört wird, müssen die Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Membran mit Wasser gesättigt sein.[1]

Die Herstellung von Niederschlagsmembranen gelingt leicht[2] bei vielen Stoffen, will man sie aber zu Messungen benutzen, so muß man ihnen meist eine größere Festigkeit geben als sie für sich haben. Zu dem Zwecke lagert man sie in dünne Gelatinemembranen[3] ein, oder erzeugt sie auf der inneren Oberfläche poröser Tonzellen.[4] Auf die letzte Art ist es PFEFFER gelungen, sie so widerstandsfähig zu machen, daß sie Drucke von mehreren Atmosphären aushalten konnten und H. N. MORSE und J. C. W. FRAZER[5] haben durch elektrolytischen Niederschlag in Tonzellen Membranen gewonnen, die Drucke bis über 30 Atm. ertrugen.

Solche halbdurchlässige Membranen erlauben nun den einfachsten Fall der Osmose, den einseitigen Flüssigkeitsstrom durch die Membran hervorzurufen. Übrigens wäre das auch mit Benutzung von Kolloidmembranen und Kolloiden möglich gewesen, wie HOFMEISTER[6] und ECKHARD[7] für Gummi schon hervorgehoben haben.

α) Direkte Messung der einseitigen Osmose und des osmotischen Druckes.

Die grundlegenden messenden Versuche mit Niederschlagsmembranen hat PFEFFER ausgeführt. Er tauchte, um die Membran herzustellen, meist eine Tonzelle in Kupfernitrat- (oder Kupfersulfat)-Lösung, so daß die Masse der Zelle von der Lösung durchdrungen wurde, dann spülte er das Innere der Zelle rasch aus und brachte eine Ferrocyankaliumlösung hinein, so erhielt er im Innern aufgelagerte Ferrocyankupfermembranen, die sich sehr widerstandsfähig erwiesen. Bei fast allen Versuchen mischte er der äußeren Flüssigkeit etwas Kupfernitrat-, der inneren etwas Ferrocyankaliumlösung bei, deren Konzentration (0,1 bezw. 0,09 Gewichtsprozent) so gewählt wurden, daß sie osmotisch gleichwertig waren und die ausreichten, um kleine Schäden der Membran auszubessern. Die Tonzelle hing vertikal in einem großen Gefäß mit Wasser und in die Zelle wurde die Lösung gebracht, für die man die einseitige Osmose des Wassers, den „Wassereinstrom", bestimmen wollte. Durch den die Zelle oben abschließenden Stöpsel ging das lange, enge, kalibrierte Glasrohr, in dem nach bestimmten Zeiten die Steighöhen des einströmenden Wassers abgelesen wurden, die als Maß für den Wassereinstrom dienten. Die osmotischen Drucke wurden mit einem Luftmanometer bestimmt, das an eine mit der Tonzelle fest verkittete Glasröhre angeblasen war. Derartige Versuche sind natürlich nur mit Lösungen solcher Stoffe möglich, bei denen der gelöste Körper gar nicht durch die Membran hindurchgeht, das war bei PFEFFERs Versuchen nur für Rohrzucker in nicht zu starker Kon-

[1] Es ist hier nicht der Ort, auf die oben besprochene Frage der Durchlässigkeit von Niederschlagsmembranen und deren Ursache näher einzugehen, aus der Litteratur seien noch angeführt: G. TAMMANN, WIED. Ann. **34**. 299. 1888. — P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **10**. 699. 1892. — J. H. MEERBURG, ibid. **11**. 446. 1893. — J. MYERS, Rec. des trav. chim. de Pays-Bas etc. **17**. 177. — P. ENRIQUES, Rend. Roy. Acc. dei Lincei (5) **11**. 495. 1902. — G. FLUSIN, C. R. **132**. 1110. 1901. — [2] Siehe außer den zitierten Arbeiten von M. TRAUBE, G. TAMMANN, P. WALDEN u. a. H. N. MORSE, Amer. Chem. Journ. **29**. 173. 1903. — [3] P. WALDEN, Ztschr. f. physik. Chemie **10**. 699. 1892. — [4] W. PFEFFER, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. — [5] H. N. MORSE u. D. W. HORN, Amer. Chem. Journ. **26**. 80. 1901. — H. N. MORSE u. J. C. W. FRAZER, ibid. **28**. 1. 1902; **34**. 1. 1905. — [6] W. HOFMEISTER, Flora 1858. p. 1. — [7] C. ECKHARD, Beiträge z. Anat. u. Physiol. **3**. 51. 1863.

zentration (bis 6 $^0/_0$) der Fall, während die übrigen in den folgenden Tabellen angeführten Stoffe selbst etwas (Salpeter beträchtlich) durch die Membran diosmierten.

Den Zusammenhang zwischen Wassereinstrom e und Konzentration c (in Gewichtsprozenten) für Temperaturen zwischen 14^0 und 18^0 zeigt die folgende Tabelle:

Rohrzucker		Arab. Gummi		Salpeter		Schwefels. Kali		
c	e/c	c	e/c	c	e/c	c	e/c	Für 1 $^0/_0$ige Lösungen ist,
1	1	1	1	1	1	1	1	für Zucker $e = 1$ gesetzt,
2	0,98	6	0,60	2	0,89	4	0,83	Gummi $e = 0,14$
6	0,96	18	0,91	4	0,85			schwefels. Kali $e = 4,39$
10	1,16			8	0,81			Salpeter $e = 4,61$
16	1,25			18	0,66			
20	1,27							
32	1,54							

Der Wassereinstrom e ist immer auf eine Stunde Versuchsdauer bezogen.

Hiernach findet für Konzentrationen bis zu etwa 6 Gewichtsprozenten bei der Zuckerlösung Proportionalität zwischen e und c statt, für höhere Konzentrationen und die anderen Stoffe besteht diese Proportionalität nicht mehr.

Der Wassereinstrom den Lösungsgemische bewirken ist nur wenig verschieden von der Summe der Wasserströme, den die Bestandteile der Gemische für sich hervorrufen, wie folgende Tabelle zeigt:

Konzentration in Gewichtsprozenten	1. Versuch e in mm pro Stunde	2. Versuch e in mm pro Stunde	Versuche mit Membran von Pergamentpapier: Konzentration in Gewichtsprozenten	1. Versuch e in mm pro Stunde	2. Versuch e in mm pro Stunde
1 $^0/_0$ Salpeter . .	6,08	5,4	1,5 $^0/_0$ Chlorcalcium	9,9	10,3
15 $^0/_0$ Gummi . .	2,06	1,8	2 $^0/_0$ Arab. Gummi	1,2	1,3
1 $^0/_0$ Salpeter + 15 $^0/_0$ Gummi . .	7,9	7,0	1,5 $^0/_0$ Chlorcalcium + 2 $^0/_0$ Arab. Gummi	11,4	11,3

Wie der Einfluß der doppelseitigen Osmose die osmotische Druckhöhe herabsetzt, zeigt die folgende Übersicht, in der die beiden Kristalloide Rohrzucker und Salpeter durch Pergament und Tierblase hindurchgehen, während sie das nur wenig oder gar nicht durch die Ferrocyankupfermembran tun. Die Zahlen in der Tabelle geben die osmotische Druckhöhe für 6 $^0/_0$ige Lösungen der angeführten Stoffe an, d. h. die Druckhöhe (in Quecksilber), welche ebensoviel Wasser aus der Zelle ausspreßt als durch Osmose eindringt.

Substanz	Membran aus: Pergament	Tierblase	Ferrocyankupfer
Arabisches Gummi .	17,9 cm	13,2 cm	25,9 cm
Flüssiger Leim . .	21,3	15,4	23,7
Rohrzucker. . . .	29,0	14,5	287,7
Salpeter	20,4	8,9	(700) nicht direkt bestimmt

Für 1 $^0/_0$ige Lösungen erhielt Pfeffer mit einer anderen Ferrocyankupfermembran die folgenden Zahlen:

Substanz	Druckhöhe	Zucker = 1
Rohrzucker. . . .	47,1 cm	1
Arabisches Gummi .	6,5	0,138
Dextrin	16,6	0,352
Salpeter	175,8	3,733
Schwefelsaures Kali .	192,3	4,083

Die Abhängigkeit der osmotischen Druckhöhe von der Konzentration gibt die nachstehende Tabelle:

Rohrzucker				Arabisches Gummi			
Konzentration in Gew.-Proz. *c*	Druckhöhe *o*	*o/c*	*e/c*	Konzentration in Gew.-Proz. *c*	Druckhöhe *o*	*o/c*	*e/c*
1	53,5 cm = 1	1	1	1	6,9 cm = 1	1	1
2	1,90	0,95	0,97	6	3,75	0,62	0,60
2,74	2,65	0,97	—	18	17,28	0,96	0,91
4	3,89	0,97	—				
6	5,71	0,95	0,94				

Danach ist bei Rohrzucker der osmotische Druck für die benutzten Konzentrationen der Konzentration proportional.

Die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Temperatur gibt die folgende Tabelle für 1%ige Rohrzuckerlösungen, freilich mit drei verschiedenen Zellen *a*, *b*, *c* untersucht:

Temperatur	Osmotischer Druck (P) in cm Hg	in Atmosphären	ber. in Atmosphären
b 6,8°	50,5	0,664	0,665
b 13,7	52,5	691	681
a 14,2	51,0	671	682
c 15,5	52,0	684	686
b 22,0	54,8	721	701
a 32,0	54,4	716	725
c 36,0	56,7	746	735

Die zwei letzten Vertikalreihen sind nach VAN'T HOFF[1] hinzugefügt, der die letzte nach der Formel

$$P = 0,649\,(1 + 0,00367\,t)$$

berechnete. Die scheinbare Abnahme des Druckes bei Steigerung der Temperatur von 13,7° auf 14,2° und von 22° auf 32° C rührt davon her, daß verschiedene Tonzellen (*b* und *a*) bei diesen Versuchen benutzt wurden.

Die PFEFFERschen Versuche hat man oft zu wiederholen unternommen, doch nur selten ist es gelungen, da sich meist keine für die Beobachtung geeigneten Tonzellen finden ließen und auch häufig die Membranen sich für die zur Untersuchung benutzten Stoffe als durchlässig erwiesen. Erst in neuester Zeit haben nach langen Bemühungen MORSE und HORN[2] und MORSE und FRAZER[3] taugliche Tonzellen herstellen und, wie oben angeführt, Ferrocyankupfermembranen ihnen einlagern können. MORSE und FRAZER[4] fanden für Rohrzuckerlösungen die folgenden Resultate:

[1] J. H. VAN'T HOFF, Ztschr. f. physik. Chemie 1. 493. 1887. — [2] H. N. MORSE und D. W. HORN, l. c. — [3] H. N. MORSE und J. C. W. FRAZER, l. c. — [4] H. N. MORSE und J. C. W. FRAZER, Amer. Chem. Journ. 34. 1. 1905.

Normallösung	Osmotischer Druck in Atmosphären beobachtet	Osmotischer Druck in Atmosphären berechnet	Mittlere Temperatur der Lösung während der Beobachtung
0,05	1,25	1,21	20,8°
0,10	2,44	2,40	18,8
0,20	4,80	4,84	20,8
0,30	7,20	7,20	18,8
0,40	9,62	9,65	19,9
0,50	12,09	12,09	20,8
0,60	14,40	14,63	22,1
0,70	16,92	17,03	22,3
0,80	19,41	19,22	19,1
0,90	21,84	21,70	19,8
1,00	24,52	24,34	22,8

Hier ist unter einer Normallösung eine solche verstanden, bei der 1 Molekel Zucker auf 1000 gr Wasser gehen. Die berechneten Werte des osmotischen Druckes (P) sind aus dem VAN'T HOFFschen Gesetz, wonach der osmotische Druck den Gasgesetzen folgt, abgeleitet (s. später). Danach stellt sich P für das $c$fache der Normallösung dar durch:

$$P = c \cdot 22{,}488 (1 + \alpha t) \quad ,$$

wo $\alpha = \frac{1}{273}$, t die Temperatur in Celsiusgraden und 22,488 nach MORSE und FRAZER das Produkt aus 273 in die Gaskonstante bedeutet, d. h. den Druck in Atmosphären, den 1 gr-Molekel eines Gases bei 0° C in 1 Liter auf die Wände des Gefäßes ausübt.

Die berechneten und beobachteten Werte stimmen so gut überein, wie es bei der Schwierigkeit der Versuche, und besonders bei der für jeden Versuch etwas schwankenden Temperatur, nur erwartet werden kann. Messungen[1] in der Nähe von 0° C geben den osmotischen Druck um 5—11 % größer als die Theorie verlangt; die Ursache dieser Differenz ist noch nicht gefunden.

Auch FLUSIN[2] erhielt mit der PFEFFERschen Versuchsanordnung für verdünnte Lösungen von Saccharose, Amygdalin und Antipyrin Werte des osmotischen Druckes, die mit der VAN'T HOFFschen Theorie übereinstimmen.

BERKELEY und HARTLEY[3] haben versucht, den osmotischen Druck nach einer schon von TAMMANN[4] benutzten Idee zu messen. Sie lagerten die Ferrocyankupfermembran auf die Außenseite eines porösen Porzellanrohrs (PUCKALsche Zelle), das mit Wasser gefüllt in einem kalibrierten Kapillarrohre endigte und rings von der Lösung umgeben war. Diese befand sich in einem Gefäß, dessen eine Wand eine kurze Ansatzröhre trug, in die ein Stempel eingeschraubt werden konnte. Mit dem Stempel vermochte man einen Druck von vielen Atmosphären auf die Lösung auszuüben; war dieser Druck kleiner als der osmotische Druck der Lösung, so drang Wasser durch die Membran und sein Niveau sank in der Kapillarröhre, wurde der äußere Druck bis über den Wert des osmotischen Druckes gesteigert, so stieg das Wasser in der Kapillare. Der Umkehrpunkt zwischen diesen beiden Niveauänderungen sollte den Wert des osmotischen Druckes angeben. Die Versuchsresultate sind noch nicht befriedigend.

Versuche, den osmotischen Druck alkoholischer Lösungen direkt zu messen, haben P. SMITH BARLOW[5] zu keinem Resultat geführt, da die benutzte Ferrocyankupfermembran für Äthylalkohol, wie schon TAMMANN fand, durchlässig

[1] H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER u. W. W. HOLLAND, Amer. Chem. Journ. **37.** 425. 1907. — [2] G. FLUSIN, C. R. **132.** 1110. 1901. — [3] Earl of BERKELEY u. E. G. J. HARTLEY, Proc. Roy. Soc. **73.** 436. 1904. — [4] G. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Chemie **9.** 97. 1892. — [5] P. SMITH BARLOW, Phil. Mag. (6) **11.** 595. 1906; Journ. chem. Soc. **89.** 162. 1906.

war und die dann verwandte Guttaperchamembran sich auch nicht tauglich erwies. — Folgende andere Versuche, nach der PFEFFERschen Methode den osmotischen Druck direkt zu bestimmen, seien noch aus der Literatur angeführt:

R. H. ADIE, Osmotic pressure of salts in solution. Journ. Chem. Soc. **59.** 344. 1896. — A. PONSOT, Recherches osmotiques su rles solutions très étendues de sucre de canne. C. R. **125.** 867. 1897. — A. NACCARI, Misure dirette di pressione osmotice. Rend. Roy. Acc. dei Lincei (5) **6.** 32. 1897. — J. SEBOR, Über die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine halbdurchlässige Wand. Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 347. 1904.

β) Relative Bestimmung des osmotischen Druckes. Isotonische Lösungen.

Kennt man den osmotischen Druck für verschiedene Konzentrationen der Lösung eines Stoffes, so lassen sich durch Probieren Lösungen anderer Stoffe herstellen, die den gleichen osmotischen Druck haben, indem man die beiden Lösungen durch eine nur für das Lösungsmittel (Wasser) durchlässige Membran trennt und die Konzentration der zweiten Lösung beobachtet, bei der kein Wasseraustausch zwischen beiden Lösungen durch die Membran mehr erfolgt. Solche Lösungen nennt man isosmotisch oder nach DE VRIES[1] isotonisch. Auf dieser Erwägung beruhen die folgenden Methoden.

DE VRIES benutzte die lebenden Zellen bestimmter Blatteile von Tradescantia discolor, Curcuma rubricaulis oder Begonia manicata, bei ihnen entspricht der PFEFFERschen Tonzelle die Zellulosehaut, und der gegen sie gepreßte Protoplasmaschlauch, der den Zellsaft umschließt, stellt die Niederschlagsmembran dar, durch die Wasser sehr gut, viele gelöste Stoffe, so besonders die im Zellsaft befindlichen, aber nicht hindurchgehen. Der Plasmaschlauch liegt der Zellulosehaut so lange fest an als in seinem Innern der osmotische Druck größer wie außen ist, sobald das Umgekehrte stattfindet, löst er sich von der Zellhaut ab, es tritt Plasmolyse ein, was mikroskopisch gut beobachtet werden kann. DE VRIES bestimmte nun die isotonischen Konzentrationen verschiedener, die Zelle nicht angreifender Lösungen, indem er solche Zellen von Tradescantia discolor u. s. w. in diese Lösungen brachte und deren Konzentration bei eintretender Plasmolyse beobachtete.

Auch tierische Zellen lassen sich zur Bestimmung isotonischer Lösungen verwenden, so hat zuerst HAMBURGER[2] rote Blutkörperchen zu diesem Zwecke benutzt und später haben HEDIN[3] und dann KÖPPE[4] einen Apparat, den „Hämatokrit", konstruiert, bei dem die Volumänderung solcher Blutkörperchen durch Wasseraufnahme oder -abgabe an die umgebende Lösung als Kriterium für die isotonische Konzentration dient.[5]

Eine optische Methode zur Bestimmung isosmotischer Lösungen hat TAMMANN[6] angegeben. In einem Glastrog mit planparallelen Wänden befand sich die Lösung des einen Membranbildners zwischen Linse- und Beleuchtungsspalt eines TÖPLERschen Schlierenapparats und in sie tropfte die Lösung des anderen Membranogens. Es bildet sich dann eine Zelle, gefüllt mit der eintropfenden Lösung, und herrscht in ihr geringerer bezw. größerer osmotischer Druck als in der äußeren Flüssigkeit, so strömt Lösungsmittel in sie hinein bezw. aus ihr heraus. Die so entstehende Konzentrationsänderung der äußeren Flüssigkeit an der Tropfengrenze

[1] H. DE VRIES, PRINGSHEIMS Jahrbücher f. wissensch. Botanik **14.** 427. 1884; Ztschr. f. physik. Chemie **2.** 415. 1888. — [2] H. J. HAMBURGER, DU BOIS-REYMONDS Archiv 1886. p. 466; 1887. p. 31; Ztschr. f. physik. Chemie **6.** 319. 1890; Rec. trav. chim. Pays-Bas **11.** 61. 1892; **13.** 67. 1894; Versl. K. Ak. van Wet. **14.** 401. 1905. — [3] S. G. HEDIN, Skandin. Archiv f. Physiol. **2.** 134. 360. 1892; **5.** 207. 1895; PFLÜGERS Archiv f. Physiol. **60.** 360. 1895; Ztschr. f. physik. Chemie **17.** 164. 1895; **21.** 272. 1896. — [4] H. KÖPPE, Ztschr. f. physik. Chemie **16.** 261; **17.** 552. 1895. — [5] Andere Beobachtungen an tierischen Zellen siehe A. WLADIMIROFF, Ztschr. f. physik. Chemie **7.** 529. 1891. — G. TAMMANN, ibid. **8.** 685. 1891. — [6] G. TAMMANN, WIED. Ann. **34.** 299. 1888.

kann mit dem Schlierenapparat beobachtet werden. Ändert man die Konzentration der eintropfenden Lösung so lange ab, bis die Strömung des Lösungsmittels sich gerade umkehrt, so hat man in diesem Moment im Tropfen eine mit der äußeren Flüssigkeit isotonische (wie TAMMANN sagt isosmotische) Lösung. Als die bei weitem geeignetste Membran zu diesen Versuchen fand TAMMANN, wie PFEFFER, die aus Kupfersulfat und Ferrocyankaliumlösung entstehende Haut von Ferrocyankupfer; bei ihr war es auch allein gleichgültig, welche von beiden Salzlösungen die äußere Flüssigkeit bildete. Auf die angegebene Weise wurden direkt ermittelt die gegenüber verschieden konzentrierten Ferrocyankaliumlösungen isotonischen Lösungen von: Kupfersulfat, Kupferacetat, Kupferchlorid, Kupfernitrat, Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinknitrat. Die isotonische Konzentration n_X eines Stoffes X, der nicht so direkt mit Ferrocyankaliumlösung B verglichen werden konnte, der aber gegen das Membranogen A nicht reagiert und durch die gebildete Membran nicht hindurchgeht, wurde bestimmt, indem man X zu A mischte und in diese Mischung B tropfen ließ. Die Beobachtung mit dem Schlierenapparat zeigte dann wieder an, wann die Lösung B mit der Mischung von A und X isotonisch war, ist das der Fall, wenn die Konzentrationen n_A, n_B und n_X sind, so erhält man nach der Beziehung:

$$n_A + n_X = n_B \quad ,$$

n_X als isotonisch mit $n_B - n_A$. .

Nach BATTELLI und STEFANINI[1] haben sehr verdünnte wässerige Lösungen (solche von merklich gleichem spezifischen Gewicht) gleichen osmotischen Druck, wenn sie dieselbe Oberflächenspannung besitzen und man kann folglich isotonische Lösungen dadurch herstellen, daß man die Konzentrationen so lange ändert, bis die Lösungen gleiche Oberflächenspannung zeigen. Auf diese Beobachtung gründen BATTELLI und STEFANINI nach dem Vorgang von JÄGER[2], MOORE[3] und von J. TRAUBE[4] eine Auffassung des osmotischen Druckes in Lösungen, wonach dieser um so größer sein soll, je größer die Oberflächenspannung der Lösung ist und wonach der Durchgang des Lösungsmittels durch eine halbdurchlässige Wand geschieht, indem es verdampft und sich wieder in den kleinen Kanälen der Wand kondensiert.

Auf andere Methoden zur Bestimmung des osmotischen Druckes, wie Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung u. s. w. einzugehen, liegt außerhalb der Aufgabe dieses Artikels. Man sehe z. B.: W. NERNST, Theoretische Chemie. 5. Aufl. Stuttgart 1907. p. 135 u. s. w.

Es sei hier noch hingewiesen auf die Arbeiten von E. OVERTON, Vierteljahrsschrift der naturforsch. Ges. in Zürich **40.** 1. 1895; **44.** 88. 1899; Ztschr. f. physik. Chemie **22.** 189. 1897; Studien über die Narkose. Jena 1901.

3. Osmotischer Druck.

Die Entdeckung TRAUBES und die Versuche PFEFFERS, nach denen es Membranen gibt, die halbdurchlässig sind, d. h. die z. B. von einer Salzlösung nur das Lösungsmittel (Wasser) durchgehen lassen, haben den Anstoß gegeben, den Begriff des osmotischen Druckes in etwas anderer Weise wie früher zu fassen und mit seiner Hilfe eine Theorie der Lösungen und der Diffusion aufzustellen, die mehr die molekularen Vorgänge bei diesen Erscheinungen berücksichtigt als dies vordem geschah.

---

[1] A. BATTELLI u. A. STEFANINI, Physik. Ztschr. **7.** 190. 1906; Rend. Roy. Acc. dei Lincei **14.** 3. 1905; **16.** 11. 1907. — [2] G. JÄGER, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **100.** (IIa) 245. 493. 1891. — [3] B. MOORE, Phil. Mag. (5) **38.** 279. 1894. — [4] J. TRAUBE, Phil. Mag. (6) **8.** 704. 1904.

VAN'T HOFF[1], von dem diese Untersuchungen ihren Ausgang nehmen, definiert den osmotischen Druck in folgender Weise: Denken wir uns ein mit Salzlösung ganz gefülltes, geschlossenes Gefäß, dessen Wände vollkommen fest und nur für das Lösungsmittel (Wasser) durchlässig ist, in Wasser getaucht, so übt das Salz auf das äußere Wasser eine anziehende Kraft aus, dies tritt in minimaler Menge so lange in das Gefäß, bis durch den in diesem entstehenden Überdruck der wasseranziehenden Kraft des Salzes das Gleichgewicht gehalten wird. Die Druckdifferenz innen und außen an der Gefäßwand ist der osmotische Druck. Der entstandene Gleichgewichtszustand läßt sich natürlich auch von vornherein dadurch herstellen, daß man im Gefäßinnern, etwa durch einen beweglichen Kolben, den betreffenden Überdruck erzeugt. Man kann also durch Steigerung und Verkleinerung des Kolbendruckes willkürliche Konzentrationsänderungen im Innern des Gefäßes bewirken und so umkehrbare Prozesse hervorrufen, die gestatten, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik anzuwenden. Bei diesen Untersuchungen ergab sich VAN'T HOFF ein Gesetz für den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck (P), Volum (V) und absoluter Temperatur (T) einer verdünnten Lösung, das völlig übereinstimmte mit dem BOYLE-GAY LUSSACschen Gesetz für Gase. Später ist noch in allgemeinerer Weise gezeigt worden[2], daß durch rein thermodynamische Betrachtungen das Gesetz sich ableiten läßt. Dabei definiert man mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand den osmotischen Druck nach PLANCK[3] am besten in folgender Weise: Der osmotische Druck einer Lösung von der Konzentration c bei der Temperatur T und dem Drucke p ist die Differenz der im thermodynamischen Gleichgewicht auf beiden Seiten der halbdurchlässigen Wand herrschenden Drucke, wenn auf der einen Seite die Lösung von der Konzentration c und der Temperatur T unter dem Drucke p, auf der anderen Seite das reine Lösungsmittel von der Temperatur T und dem dadurch bedingten Drucke p' sich befindet.

Wir können dann das VAN'T HOFFsche Gesetz schreiben:

$$PV = c \cdot RT \quad , \tag{1}$$

dabei bedeutet c die Konzentration der Lösung (ausgedrückt als Vielfaches einer Normallösung). R ist die Gaskonstante, d. h. mißt man V in Litern, P in Atmosphären, so wird

$$R = 0{,}0821\ ^{4}$$

(MORSE und FRAZER haben bei der p. 1488 angeführten Berechnung ihrer Versuche $R = 0{,}0824$ angenommen).

In Worten sagt Gleichung (1) aus: Der osmotische Druck einer verdünnten Lösung von der Konzentration c ist im Volum V bei der Temperatur T ebenso groß, wie der Druck, den die Molekeln des gelösten Körpers ausüben würden, wenn sie allein, ohne das Lösungsmittel, das Volum V bei der Temperatur T im Gaszustand erfüllten.

Die Richtigkeit dieses Gesetzes ist durch die im vorigen Abschnitt angeführten Versuche von PFEFFER u. a., vor allem aber durch die bis zu Drucken von 24 Atm. gehenden Beobachtungen von MORSE und FRAZER bewiesen. — Betrachtet man, was sehr naheliegend ist, den den Gasgesetzen gehorchenden Druck einer verdünnten Lösung als durch die Molekeln des gelösten Körpers hervorgebracht, so kommt man zu der Vorstellung der kinetischen Theorie, daß in einer solchen Lösung die Molekeln des gelösten Körpers sich in einem Zustand

[1] J. VAN'T HOFF, Ztschr. f. physik. Chem. 1. 481. 1887. — [2] S. z. B. H. VON HELMHOLTZ, Vorlesungen über theoret. Physik VI; Theorie der Wärme. Herausg. von F. RICHARZ. Leipzig 1903. p. 324; oder M. PLANCK, Ztschr. f. physik. Chemie 6. 187. 1890; Thermodynamik. 2. Aufl. Leipzig 1905. p. 243. — [3] M. PLANCK, Ztschr. f. physik. Chemie 42. 584. 1903. — [4] W. NERNST, Theoretische Chemie. 5. Aufl. Stuttgart 1907. p. 43.

befinden, der völlig analog ist dem eines freien Gases. Dann ist die AVOGADROsche Hypothese direkt auf den gelösten Körper übertragbar und man erhält den von VAN'T HOFF ausgesprochenen Satz:

Bei gleichem osmotischen Drucke und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina von verdünnten Lösungen eine gleiche Zahl von Molekeln des gelösten Stoffes und diese Anzahl ist gleich der Zahl der Gasmolekeln, die in demselben Volum, bei demselben Drucke und derselben Temperatur vorhanden wären. Oder:

Isotonische Lösungen enthalten bei derselben Temperatur und demselben Volum die gleiche Anzahl Molekeln des gelösten Stoffes.

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Molekeln in der Lösung nicht dissoziiert sind; ist das aber der Fall, so treten an Stelle der Molekeln die Ionen, in die jene zerfallen, und der Druck vermehrt sich im Verhältnis der Ionenzahl zur ursprünglichen Zahl der Molekeln. — Während aber der Satz, der den Inhalt der Gleichung (1) ausspricht, wie schon gesagt, aus den Prinzipien der Thermodynamik abzuleiten ist, beruhen die letzten Sätze auf der hypothetischen Vorstellung, daß der osmotische Druck kinetischer Natur sei; man denkt ihn sich dabei durch den Stoß der Molekeln des gelösten Stoffes hervorgebracht, ganz wie den Gasdruck in der kinetischen Gastheorie. Gegen diese Art der Betrachtung hat sich Widerspruch erhoben, da es schwer vorstellbar erscheint, daß die Molekeln des gelösten Stoffes sich ganz frei, wie Gasmolekeln, in ihrem Lösungsmittel sollen bewegen können, während doch viele Erfahrungen eine Anziehung der gelösten (Salz)-Teilchen durch das Lösungsmittel zu beweisen scheinen.[1]

Bei großer Verdünnung würde die Schwierigkeit im Innern der Flüssigkeit nicht existieren, da dort die Salzteilchen von allen Seiten gleiche Einwirkung durch das Lösungsmittel erfahren, die Wirkungen also sich aufheben, und die Einwirkung der Salzteilchen aufeinander bliebe nur für den Fall eines „Zusammenstoßes" zu berücksichtigen. Der Druck auf eine für das Lösungsmittel durchlässige Wand ließe sich auch allein aus dem Stoße der gelösten Teilchen auf die Wand erklären, da ja die durch die Wand hindurchgehenden Teilchen des Lösungsmittels keinen Druck ausüben könnten.

In der Form (1) gilt das VAN'T HOFFsche Gesetz nur für verdünnte Lösungen; über den Wert des osmotischen Druckes in konzentrierten Lösungen siehe unter anderen die unten zitierten Arbeiten von TH. EWAN.

Es ist hier nicht der Ort auf diese verschiedenen Fragen einzugehen, doch seien im folgenden die wesentlichen Arbeiten über die Auffassung und die theoretische Ableitung des osmotischen Druckes angeführt.

P. DUHEM, Sur la hauteur osmotique. Journ. de Phys. (2) **6.** 134. 1887. Sur la pression osmotique. Ibid. p. 397. — GOUY et G. CHAPERON, L'équilibre osmotique etc. C. R. **105.** 117. 1887. Sur l'équilibre osmotique. Ann. chim. phys. (6) **13.** 120. 1888. — P. DUHEM, De l'influence de la pesanteur sur les dissolutions. Journ. de Phys. (2) **7.** 391. 1888. — M. PUPIN, Der osmotische Druck und seine Beziehungen zur freien Energie. Diss. Berlin 1889. — G. BREDIG, Bemerkungen zu einem Einwand des Hrn. PUPIN gegen die kinetische Natur des osmotischen Druckes. Ztschr. f. physik. Chemie **4.** 444. 1889. — L. MEYER, Über das Wesen des osmotischen Druckes. Ztschr. f. physik. Chemie **5.** 23. 1890. — J. H. VAN'T HOFF, Über das Wesen des osmotischen Druckes (Antwort an L. MEYER). Ztschr. f. physik. Chemie **5.** 174. 1890. — L. BOLTZMANN, Die Hypothese VAN'T HOFFs über den osmotischen Druck vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie. Ztschr. f. physik. Chemie **6.** 474. 1890; **7.** 88. 1891. — H. A. LORENTZ, Zur Molekulartheorie verdünnter Lösungen. Ztschr. f. physik. Chemie **7.** 36. 1891. — L. MEYER, Zur Theorie der Lösungen. Sitzber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. **48.** 993. 1892. — J. H. VAN'T HOFF, Zur Theorie der Lösungen (Erwiderung auf das Vorhergehende). Ztschr. f. physik. Chemie **9.** 477. 1892. Wie die Theorie der Lösungen entstand. Berl. Chem. Ber. **27.** 6. 1894. — E. BOUTY, Sur les dissolutions étendues et la pression osmotique. Journ. de Phys. (3) **4.** 154. 1895. — TH. EWAN, Über den osmotischen Druck von Lösungen von endlicher Konzentration. Ztschr. f. physik. Chemie **14.** 409. 1894. — J. J. VAN LAAR,

---

[1] Siehe z. B. H. v. HELMHOLTZ, l. c. p. 325 und die weiter unten im Literaturverzeichnis angeführten Arbeiten von BARMWATER, SCHREBER u. a.

Genaue Formeln für den osmotischen Druck u. s. w. Ztschr. f. physik. Chemie **15.** 457. 1894; **18.** 245. 1895. — J. TRAUBE, Über die Ursache des osmotischen Druckes und der Ionisation. Ztschr. f. anorgan. Chemie **8.** 232. 1895. — J. H. POYNTING, Osmotic pressure. Phil. Mag. (5) **42.** 289. 1896; Nature **55.** 253. 272. 461. 545. 606. 1896. Diskussion über den osmotischen Druck von Lord RAYLEIGH, Lord KELVIN, LARMOR, GIBBS. — A. H. BUCHERER, Über osmotischen Druck. WIED. Ann. **64.** 549. 1898. — H. JAHN, Assoziation oder Dissoziation u. s. w. Berl. Chem. Ber. **30.** 2982. 1898. — J. TRAUBE, Entgegnung auf das Vorstehende. Berl. Chem. Ber. **31.** 154. 1898. — F. BARMWATER, Über die Natur des osmotischen Druckes. Dissert. Kopenhagen 1898; Ztschr. f. physik. Chemie **28.** 115. 1899. — TH. EWAN, Der osmotische Druck von konzentrierten Lösungen. Ztschr. f. physik. Chemie **31.** 22. 1899. — K. SCHREBER, Experimentalbeitrag zur Theorie des osmotischen Druckes. Ztschr. f. physik. Chemie **28.** 79. 1899. — ARTHUR A. NOYES, Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Drucke. Ztschr. f. physik. Chemie **28.** 220. 1899; **35.** 707. 1900. — C. DIETERICI, Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Drucke (Entgegnung auf das Vorstehende). Ztschr. f. physik. Chemie **29.** 139. 1899; **37.** 220. 1901. — K. IKEDA, Einfache Ableitung des VAN'T HOFFschen Gesetzes u. s. w. Ztschr. f. physik. Chem. **33.** 280. 1900. — S. R. MILNER, Note on the theory of solution pressure. Phil. Mag. (5) **49.** 417. 1900. — M. PLANCK, Zur Thermodynamik und Dissoziationstheorie binärer Elektrolyte. Ztschr. f. physik. Chemie **41.** 212. 1902. — A. SMITS, Sur la pression osmotique. Rec. des trav. chim des Pays-Bas etc. **22.** 153. 1903. — P. FIREMAN, Deduction of the magnitude of the osmotic pressure in dilute solutions according to the kinetik theory. Journ. of Phys. Chemistry **6.** 636. 1902. — M. PLANCK, Über den osmotischen Druck einer Lösung von merklich variabler Dichte. Ztschr. f. physik. Chemie **42.** 584. 1903.

4. Die Diffusion als Bewegung der Molekeln (Ionen).

Im vorstehenden sahen wir, daß bei Berührung einer Lösung mit ihrem Lösungsmittel Kräfte zwischen diesen auftreten, die eine Mischung beider bewirken, bis ihnen etwa durch den hydrostatischen Druck in der Zelle mit Lösung das Gleichgewicht gehalten wird. Direkt ließen sich diese Kräfte, die man als osmotischen Druck bezeichnete, nur messen, wenn Lösung und Lösungsmittel durch eine semipermeable Wand voneinander getrennt waren, doch muß der osmotische Druck natürlich stets in der Lösung vorhanden sein, und wenn sie mit ihrem Lösungsmittel unmittelbar, ohne Zwischentreten einer semipermeablen Membran, in Berührung ist, wird er bewirken, daß Lösung und Lösungsmittel sich miteinander vermischen, bis die Mischung in allen Teilen gleichartig ist. Die Verschiedenheit des osmotischen Druckes in verschieden konzentrierten Lösungen, z. B. eines Salzes, kann also als Ursache für die Diffusion dieser Lösungen ineinander angesehen werden. Es verläuft demnach dieser Prozeß völlig analog wie die freie Diffusion zweier Gase ineinander, bei der auch die Verschiedenheit des Partialdruckes eines Gases im Diffusionsgefäß dessen Ausbreitung bewirkt.

Während aber die Diffusionskoeffizienten der Gase sich etwa von der Ordnung 10^{-1} fanden, haben diese Größen für Flüssigkeitsdiffusion die Ordnung 10^{-5} bis 10^{-6}, d. h. die Flüssigkeiten diffundieren sehr langsam ineinander im Vergleich mit den Gasen. Der osmotische Druck, der ja schon in verdünnten Lösungen mehrere Atmosphären betragen kann, muß also bei den Flüssigkeiten sehr große Widerstände zu überwinden haben; man wird wohl sagen dürfen, daß sich der Bewegung der Molekeln des gelösten Körpers durch die Flüssigkeit große Reibungswiderstände entgegenstellen und man wird diese mit Hilfe der Diffusionsversuche vielleicht berechnen können.

Solche Überlegungen führten NERNST[1] zu seiner im folgenden wiedergegebenen Molekulartheorie der Diffusion, die, wie die angeführten Gesetze des osmotischen Druckes, streng nur für verdünnte Lösungen gilt.

Später hat RIECKE[2] durch Betrachtungen, die der kinetischen Gastheorie nachgebildet sind, eine mit der NERNSTschen dem Inhalt nach übereinstimmende Formel für den Diffusionskoeffizienten abgeleitet, auf die wir hier nur hinweisen können.

[1] W. NERNST, Ztschr. f. physik. Chem. **2.** 611. 1888. — [2] E. RIECKE, Ztschr. f. physik. Chem. **6.** 573. 1890.

a) Nichtelektrolyte.

Die Diffusion gehe, wie früher, in einem vertikalen Zylinder vom konstanten Querschnitt Q in Richtung der positiven x-Achse von unten nach oben vor sich und es herrsche in der Höhe x der osmotische Druck P, dann wirkt auf die im Flüssigkeitsvolum $Q dx$ vorhandene gelöste Substanz von unten die Kraft $Q \cdot P$, von oben die Kraft $-Q\left(P + \frac{\partial P}{\partial x} dx\right)$, im ganzen also die Kraft:

$$-Q \frac{\partial P}{\partial x} dx \quad .$$

Ist c die Konzentration, die wir hier als die Anzahl Grammolekeln in der Volumeinheit (1 ccm) definieren, so sind in unserer Schicht $c \cdot Q dx$ Grammolekeln des gelösten Körpers vorhanden, demnach wirkt an der Stelle x auf 1 Grammmolekel die Kraft $-\frac{1}{c}\frac{\partial P}{\partial x}$. Heißt K die Kraft, die eine in Lösung befindliche Grammolekel mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec bewegt, so ist die Geschwindigkeit an der Stelle x:

$$-\frac{1}{K c}\frac{\partial P}{\partial x} \quad .$$

Demnach geht durch den Querschnitt Q in der Zeit dt die Menge des gelösten Körpers:

$$dm = -\frac{Q}{K}\frac{\partial P}{\partial x} dt \quad .$$

Für verdünnte Lösungen ist der osmotische Druck der Konzentration proportional, folglich

$$P = P_0 \cdot c \quad ,$$

wo P_0 der Druck für die Konzentration 1 ist; also:

(1) $$dm = -\frac{Q P_0}{K}\frac{\partial c}{\partial x} dt \quad .$$

K dürfen wir für verdünnte Lösungen als von der Konzentration unabhängig ansehen, somit ist P_0/K konstant und diese Gleichung gibt das von Fick aufgestellte Elementargesetz [s. Gleichung (1), Abschnitt 1], wenn wir den Diffusionskoeffizienten k setzen:

(2) $$k = \frac{P_0}{K} \quad .$$

Diese Größe ist nur so lange konstant, als K sich nicht ändert und P proportional c bleibt, es folgt also, daß der Diffusionskoeffizient, wie das die Versuche auch zeigten, mit größerer Konzentration sich ändert.

Aus (2) kann man die Kraft K berechnen, die nötig ist, um eine Grammmolekel mit der Geschwindigkeit 1 cm pro Sekunde durch die Flüssigkeit hindurch zu bewegen, d. h. um den Reibungswiderstand der Flüssigkeit zu überwinden.

P_0 war der Druck, den ein Gas bei der Konzentration 1 ausüben würde, d. h. wenn eine Grammolekel desselben (also 2 gr Wasserstoff oder 32 gr Sauerstoff) in 1 ccm enthalten und die Gasgesetze bei solchen Konzentrationen noch gültig wären. Nimmt man nach Nernst[1] an, daß bei 0^0 C der Druck eines Grammolekels im Liter = 22,412 Atm. ist, so wird (in Kilogrammgewicht ausgedrückt) bei t^0 C:

(3) $$P_0 = 23151\,(1 + 0{,}00367\,t) \quad ,$$

[1] W. Nernst, Theor. Chem. 4. Aufl. p. 44.

also:

$$K = \frac{1}{k} \cdot 2{,}3 \cdot 10^4 (1 + 0{,}00367\, t) \text{ kg-Gew.}$$

Danach berechnet sich die folgende Tabelle:

Stoff	t^0	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$	bestimmt von	K	
Harnstoff	7,5	93,8	SCHEFFER	2,5	$\times 10^9$ kg-Gewicht
Chloralhydrat . . .	9	63,7	SCHEFFER	3,8	$\times 10^9$ kg-Gewicht
Mannit	10	44,0	SCHEFFER	5,5	$\times 10^9$ kg-Gewicht
Rohrzucker	9—10	36,1	GRAHAM-STEFAN	6,7	$\times 10^9$ kg-Gewicht
Arabisches Gummi .	10	15,0	GRAHAM-STEFAN	16	$\times 10^9$ kg-Gewicht
Gerbsäure	10	11,7	GRAHAM-STEFAN	20	$\times 10^9$ kg-Gewicht
Albumin	13—15	7,3	GRAHAM-STEFAN	33	$\times 10^9$ kg-Gewicht
Karamel	9—10	5,4	GRAHAM-STEFAN	44	$\times 10^9$ kg-Gewicht

Um also 60 gr Harnstoff ($CON_2H_4 = 60$) in einer verdünnten wässerigen Lösung mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde zu bewegen, ist eine Kraft von 2500 Mill. kg nötig, d. h. dieser Bewegung stellen sich ganz außerordentlich große Reibungswiderstände entgegen, die sich wohl aus der ungeheuer großen Zahl und der Kleinheit der bewegten Molekeln erklären.

b) Elektrolyte.

α) Theorie.

Bei der Diffusion von Elektrolyten komplizieren sich die Verhältnisse, da hier nach den Ergebnissen der Untersuchungen über Elektrolyse in Verbindung mit der Theorie von ARRHENIUS über die Dissoziation der Molekeln in verdünnter Lösung die Bewegung nicht der ganzen Molekeln, sondern der einzelnen, aus der Elektrolyse bekannten, Ionen zu betrachten ist.

Wir denken uns die diffundierende Lösung eines aus einem einwertigen Kation und einwertigen Anion bestehenden binären Elektrolyten so verdünnt, daß alle gelösten Molekeln dissoziiert sind; dann sind ebensoviel Ionen jeder der beiden Arten vorhanden, als Molekeln gelöst wurden und für jedes Grammion, das sich unter Wirkung des osmotischen Druckes in der Flüssigkeit bewegt, gelten genau dieselben Betrachtungen wie für 1 Grammolekel bei den Nichtelektrolyten. Bezeichnen wir die Kraft, die für 1 Grammion der Kationen bezw. der Anionen nötig ist, um diesem die Geschwindigkeit 1 cm/sec zu erteilen, mit J_k bezw. J_a, so geht, durch den osmotischen Druck getrieben, in der Zeit dt durch den Querschnitt Q die Menge des Anions bezw. Kations:

$$(4) \qquad dm_a' = -\frac{Q}{J_a}\frac{\partial P}{\partial x}dt \qquad \text{bezw.} \qquad dm_k' = -\frac{Q}{J_k}\frac{\partial P}{\partial x}dt$$

oder

$$dm_a' = -\frac{QP_0}{J_a}\frac{\partial c}{\partial x}dt \qquad \text{bezw.} \qquad dm_k' = -\frac{QP_0}{J_k}\frac{\partial c}{\partial x}dt\,,$$

wo P_0 der osmotische Druck, wenn 1 Grammion in 1 ccm enthalten ist.

Nun trägt jedes einwertige Kation eines binären Elektrolyten das elektrische Quantum e_0, das Anion $-e_0$ mit sich, dadurch werden bei der Ungleichheit von J_a und J_k Potentialdifferenzen in der Flüssigkeit hervorgerufen, die auf die Bewegung der Ionen wirken.

Sind $u_1 = 1/J_k$ bezw. $v_1 = 1/J_a$ die Geschwindigkeiten, die dem Kation bezw. Anion durch die Einheit der Kraft erteilt werden, und bezeichnet φ die

elektrische Potentialfunktion an dem Orte x, so erhalten durch die elektrischen Kräfte das Kation bezw. Anion die Geschwindigkeiten:

$$-u_1 e_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \qquad \text{bezw.} \qquad v_1 e_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad .$$

Also geht durch den Querschnitt Q bei der Konzentration c, vermöge der wirksamen elektrischen Kräfte, in der Zeit dt die Menge des Kations bezw. Anions

$$dm_k'' = -Q u_1 e_0 c \frac{\partial \varphi}{\partial x} dt \qquad \text{bezw.} \qquad dm_a'' = Q v_1 e_0 c \frac{\partial \varphi}{\partial x} dt \quad .$$

Demnach sind die Anzahl Grammionen, die im ganzen in der Zeiteinheit durch den Querschnitt an der Stelle x hindurchgehen:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} m_a &= m_a' + m_a'' = -Q v_1 \left(\frac{\partial P}{\partial x} - c e_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad , \\ m_k &= m_k' + m_k'' = -Q u_1 \left(\frac{\partial P}{\partial x} + c e_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad . \end{aligned} \right.$$

Die Erfahrung lehrt nun, daß durch einen Querschnitt bei der Diffusion gleich große Mengen des Kations und des Anions hindurchgehen, d. h.

$$m_a = m_k \quad ,$$

also wird:

$$(6) \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{v_1 - u_1}{c e_0 (v_1 + u_1)} \cdot \frac{\partial P}{\partial x}$$

und integriert, da $P = P_0 \cdot c$, wo P_0 wieder der osmotische Druck für die Konzentration eins ist:

$$\varphi - \varphi' = \frac{P_0}{e_0} \frac{v_1 - u_1}{v_1 + u_1} \log \frac{c}{c'} \quad ,$$

welche Gleichung zuerst von NERNST abgeleitet ist und die Potentialdifferenz einer Konzentrationskette auf die Beweglichkeit der Ionen zurückführt.

Setzt man (6) in die Gleichungen (5) ein, so wird für $Q = 1$:

$$m_a = m_k = -\frac{2 u_1 v_1}{u_1 + v_1} \frac{\partial P}{\partial x}$$

oder

$$(7) \qquad m_a = m_k = -\frac{2 u_1 v_1}{u_1 + v_1} P_0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad ,$$

d. h. der Diffusionskoeffizient

$$(8) \qquad k = P_0 \frac{2 u_1 v_1}{u_1 + v_1} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \quad .$$

u_1 bezw. v_1 waren die Geschwindigkeiten, die ein Kation bezw. Anion erhielt, wenn die Kraft einer Dyne auf sie wirkte. Die Geschwindigkeit der Ionen ist aber aus elektrolytischen Messungen durch HITTORF und KOHLRAUSCH so bestimmt worden, daß man sie auf die Krafteinheit bezieht, die das Potentialgefälle eines Volt pro Zentimeter darstellt. Nennen wir diese so gemessenen Geschwindigkeiten U bezw. V und bedenken, daß in absoluten Einheiten 1 Volt $= 10^8$ und $e_0 = 9660$ ist, so wird

$$(9) \qquad u_1 = \frac{U}{10^8 \cdot 9660} \qquad \text{bezw.} \qquad v_1 = \frac{V}{10^8 \cdot 9660} \quad .$$

Die Werte von U und V ergeben sich aus dem Überführungsverhältnis n des Anions und dem Äquivalentleitvermögen Λ:[1]

[1] S. z. B. F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch der praktischen Physik. Leipzig u. Berlin 1901. p. 417 und Tabellen 33 u. 34, wo die Werte von u und v für 18° C angegeben sind.

$$V = n \cdot 0{,}00001036\, A \quad , \qquad U = (1-n)\, 0{,}00001036\, A$$

oder

$$V = 0{,}00001036 \cdot v \quad , \qquad U = 0{,}00001036\, u \quad ,$$

wo u und v die Beweglichkeit des Kations und Anions heißen.

Setzt man die Werte (9) und den Wert von P_0 für 18° C aus Gleichung (3) in (8) ein, so wird, wenn auch u und v für 18° C bestimmt sind:

(10) $$k_{18} = 5{,}19 \cdot 10^{-7} \frac{u\,v}{u+v} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \quad .$$

Einfluß der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten.

Setzt man in (8) u und v statt u_1 und v_1 ein, so ist:

$$k = \frac{2 \cdot 0{,}00001036}{10^8 \cdot 9660} P_0 \frac{u\,v}{u+v} \quad ,$$

d. h. für die Temperatur t^0 C ist nach (3), wenn der numerische Koeffizient kurz mit A bezeichnet wird:

$$k_t = A(1 + 0{,}00367\, t) \frac{u_t \cdot v_t}{u_t + v_t} \quad .$$

Von KOHLRAUSCH[1] sind die Ionenbeweglichkeiten für 18° C und ihre Temperaturkoeffizienten β_u und β_v, von 18° C als Ausgangspunkt an, bestimmt, so daß

$$u_t = u_{18}[1 + \beta_u(t-18)] \quad ; \qquad v_t = v_{18}[1 + \beta_v(t-18)] \quad ,$$

also

$$k_t = A(1 + 0{,}00317\, t) \frac{u_{18}\, v_{18}[1 + \beta_u(t-18)][1 + \beta_v(t-18)]}{u_{18}[1 + \beta_u(t-18)] + v_{18}[1 + \beta_v(t-18)]} \quad .$$

Will man, wie es NERNST getan hat, die bei verschiedenen Temperaturen aus den Beobachtungen gefundenen Werte k_t mit der Theorie vergleichen, so wird man z. B. alle k auf dieselbe Temperatur 18° C reduzieren. So erhält man:

$$k_{18} = k_t \frac{u_t + v_t}{u_t \cdot v_t} \cdot \frac{u_{18} \cdot v_{18}}{u_{18} + v_{18}} \cdot \frac{1 + 0{,}00367 \cdot 18}{1 + 0{,}00367 \cdot t} \quad .$$

Setzt man hier die Werte von u_t und v_t ein, und sind die Temperaturen t nur wenig verschieden von 18° C, so daß man höhere als die ersten Potenzen von $\beta(t-18)$ vernachlässigen kann, so erhält man die Formel:

(11) $$k_{18} = k_t \frac{[1 - 0{,}00367\,(t-18)]}{u_{18} + v_{18}} \{[v_{18}[1 - \beta_u(t-18)] + u_{18}[1 - \beta_v(t-18)]\} \, .$$

Für die in der folgenden Tabelle angeführten Substanzen und Temperaturen läßt sich, ähnlich wie schon NERNST angibt, diese Gleichung durch die einfache ersetzen:

(12) $$k_{18} = k_t[1 - 0{,}025\,(t-18)] \quad .$$

β) Vergleich der Theorie mit den Beobachtungen.

Die Zahlen der folgenden Tabelle sind, soweit es möglich war, Untersuchungen entnommen, die an Lösungen geringer Konzentration und mit besonderer Sorgfalt angestellt wurden.

In der dritten Kolumne unter c steht die Konzentration als Vielfaches einer Normallösung; k gibt den bei der daneben stehenden Temperatur beob-

[1] S. z. B. F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch der praktischen Physik, l. c. — LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Physikalisch-chemische Tabellen. 3. Aufl. Berlin 1905. p. 763.

achteten Diffusionskoeffizienten an, k_{18} bedeutet den fast stets nach Gleichung (11) berechneten Diffusionskoeffizienten bei 18° C; nur die Beobachtungen Öholms und Kawalkis hat schon Öholm selbst mit von ihm experimentell bestimmten Temperaturkoeffizienten auf 18° C reduziert; „$k_{18} \cdot 10^7$ theoretisch" ist der aus Gleichung (10) abgeleitete Wert von k.

Substanz	Beobachter	c	t^0 C	$k \cdot 10^7$	$k_{18} \cdot 10^7$	$k_{18} \cdot 10^7$ theoretisch	Differenz
Salzsäure	Öholm	0,01	18	269	269	281	+12
„	Heimbrodt	0,12	14,3	255,6	279		+ 2
Salpetersäure	Scheffer	0,1	9	200	241	268	+27
Kali	Öholm	0,01	18	220	220	244	+24
Natron	„	0,01	18	166	166	181	+15
Chlornatrium	„	0,01	18	135	135	136	+ 1
„	Heimbrodt	0,12	14,3	118	130		+ 6
Bromnatrium	Schuhmeister	3,0	18	111	125	137	+12
Jodnatrium	Kawalki	0,086	18	129	129	136	+ 7
Salpetersaures Natron	Thovert	0,1	10,2	98	119	133	+14
Natriumformiat	Scheffer	0,6	8,8	83	103	116	+13
Natriumacetat	„	0,3	14,5	77	85	100	+15
Chlorkalium	Öholm	0,01	18	169	169	168	+ 1
Bromkalium	Schuhmeister	1,4	20,5	161	151	171	+20
Jodkalium	Öholm	0,01	18	169	169	170	+ 1
Salpetersaures Kalium	Thovert	0,01	18,8	153	151	164	+13
Chlorammonium	Scheffer	0,9	17,5	152	154	168	+14
Chlorlithium	Öholm	0,01	18	116	116	115	− 1
Bromlithium	Schuhmeister	2,2	8,1	90	116	115	− 1
Jodlithium	„	0,9	13,2	89	101	126	+15
Silbernitrat	Thovert	0,1	12,2	115	132	149	+17

Zum großen Teil werden die Differenzen dieser Tabelle zwischen beobachtetem und theoretischem Werte von k_{18} davon herrühren, daß bei den Versuchen die Annahme der Rechnung nicht erfüllt ist, nach der alle Molekeln des gelösten Körpers dissoziiert sein sollen; dann muß der beobachtete Wert von k kleiner als der theoretische sein, wie das in der Tat bei fast allen Zahlen der Fall ist. Bedenkt man überhaupt, wie viele Versuchsdaten nötig sind, um den theoretischen Wert zu erhalten, so muß man die Kleinheit der Differenzen als eine sehr gute Bestätigung für die Theorie und ihre Grundlagen ansehen.

c) Diffusion von Gemischen gelöster Körper.

Die Diffusion von Gemischen ergab, wie früher angeführt, keine einfachen und übersichtlichen Resultate. Das allgemeinste qualitative Ergebnis der zahlreichen Marignacschen Versuche, daß der Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit zweier Salze größer erschien, wenn die Salze gemischt waren, als wenn sie einzeln für sich diffundierten, läßt sich, wie Nernst[1] gezeigt hat, unmittelbar aus seiner Theorie verstehen.

Später haben Arrhenius[2] und Abegg[3] nach der zweiten Methode von Graham, in der von Scheffer benutzten Form, systematische Versuche über die Diffusion eines fremden Zusatzes (des Diffusionskörpers) zu einem Teil einer homogenen Lösung angestellt. War die Lösung ein Nichtleiter (eine $x$fach normale Lösung von Rohrzucker oder Äthylalkohol in Wasser) und der Diffusionskörper eine wässerige Lösung von NaCl, NH_3, NaOH u. s. w., so ließ sich der mittlere Diffusionskoeffizient des Diffusionskörpers nach Arrhenius darstellen durch:

[1] W. Nernst, l. c. — [2] Sv. Arrhenius, Ztschr. f. physik. Chemie **10**. 51. 1892. — [3] R. Abegg, Ztschr. f. physik. Chemie **11**. 248. 1893.

$$k_x = k_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} x\right)^2 \quad ,$$

wo k_0 den Diffusionskoeffizienten in reinem Wasser und α eine für den Nichtleiter charakteristische Konstante bezeichnet und die Formel ganz analog der ist, die für die Abnahme der Leitfähigkeit bei Zusatz eines Nichtleiters gilt.

Ebenso wie sich die Diffusion des Diffusionskörpers durch die gleichmäßige Verteilung des Nichtleiters im Wasser verzögerte, geschah dies auch in vielen Fällen, wenn die homogene Lösung, in der der Diffusionskörper sich verbreitete, aus einem Elektrolyten hergestellt wurde. Dagegen ergaben viele Versuche, wie dies schon MARIGNAC und RÜDORFF beobachteten, daß z. B. die Diffusion einer starken Säure oder Basis in eine Salzlösung mit demselben Kation (oder Anion) wie die Säure oder Basis, beträchtlich schneller vor sich ging als die Diffusion in reines Wasser. Die folgende Tabelle[1] gibt hierfür einige Beispiele. Die Temperaturen bei den verschiedenen Versuchen waren nicht ganz dieselben, deshalb sind alle Werte des k auf 12° C von ARRHENIUS reduziert worden. Steht unter „Diffusionskörper" z. B. 1,04 n. HCl und unter „Diffusionsflüssigkeit" 0,67 n. NaCl, so bedeutet das, daß in den obersten drei Vierteln der Versuchsflüssigkeit 0,67 · 33,4 gr NaCl und in dem untersten Viertel, außer diesem NaCl, noch 1,04 · 36,5 gr HCl pro Liter Wasser aufgelöst sind.

Diffusionskörper	Diffusionsflüssigkeit	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$ bei 12° C
1,04 n. HCl	Wasser	242
	0,1 n. NaCl . . .	289
	0,67 n. NaCl . . .	416
	0,028 n. KCl . . .	263
	0,085 n. KCl . . .	290
	0,25 n. KCl . . .	356
	0,085 n. $BaCl_2$ . . .	285
	0,75 n. $BaCl_2$ . . .	477
	0,25 n. NH_4Cl . .	346
	2 n. NH_4Cl . .	521
0,55 n. HNO_3	Wasser	221
	0,1 n. KNO_3 . .	300
	0,5 n. KNO_3 . .	428
	0,5 n. $NaNO_3$ . .	392
0,54 n. NaOH	Wasser	133
	0,067 n. NaCl . . .	175
	0,25 n. NaCl . . .	220
	1 n. NaCl . . .	266
	3 n. NaCl . . .	229
	0,2 n. $NaNO_3$ . .	208
	1 n. $NaNO_3$ . .	255
	0,2 n. $NaC_2H_3O_2$.	185
	1 n. $NaC_2H_3O_2$.	206
	0,25 n. Na_2SO_4 . .	208
0,49 n. KOH	Wasser	197
	0,05 n. KNO_3 . .	221
	0,5 n. KNO_3 . .	294
	0,5 n. KCl . . .	297

Die angegebenen Werte des k stellen einen mittleren Wert des Diffusionskoeffizienten dar, da dieser ja von der wechselnden Konzentration abhängig ist.

[1] SV. ARRHENIUS, l. c., p. 75 u. 76.

Eine Erklärung dieser auffallenden Erscheinung hat schon ARRHENIUS für verdünnte Lösungen aus der NERNSTschen Theorie gegeben. Nach dieser Theorie treten neben dem osmotischen Drucke bei der Diffusion von Elektrolyten elektrische Kräfte auf, die die verschiedenen Geschwindigkeiten des Kations und Anions einander nähern, so daß beide Ionen mit gleicher Geschwindigkeit diffundieren. Diese elektrischen Kräfte werden aber durch den Zusatz einer gleichen Ionenart verkleinert und so kann das Ion (H bei Mischung von HCl und NaCl-Lösung) mit größerer Beweglichkeit schneller diffundieren als ohne diesen Zusatz.

Man kann nach ABEGG und BOSE[1] die Beschleunigung der Diffusion einer Säure durch Zusatz eines mit der Säure gleichionigen Salzes zum Wasser in ein paar Stunden z. B. durch folgenden Versuch demonstrieren: In einem langen Rohre befindet sich über verdünnter Salzsäure phenolphthaleinhaltiges Wasser, das durch eine Spur Alkali rot gefärbt ist; daneben stellt man ein zweites Rohr, in dem über mit KCl gesättigter verdünnter Salzsäure ebenfalls rot gefärbte phenolphthaleinhaltige konzentrierte KCl-Lösung geschichtet ist. Bald sieht man, wie die Grenzschicht farblos-rot im zweiten Rohre sich schneller verschiebt wie im ersten.

Die Frage, wann ein gelöster Körper (A) in einer homogenen Lösung eines anderen Körpers (B), der ein gleiches Ion wie jener hat, schneller oder langsamer diffundiert als in seinem reinen Lösungsmittel, läßt sich, wie ABEGG und BOSE[2] gezeigt haben, aus der NERNSTschen Theorie genähert beantworten: Der Körper B bestehe aus zwei einwertigen Ionen, deren Beweglichkeiten u' und v seien, Körper A aus zwei einwertigen Ionen mit den Beweglichkeiten u und v, so daß A und B dasselbe Anion haben. Die Geschwindigkeiten unter Wirkung der Kraft 1 nennen wir wieder u_1, v_1, u_1'. c sei die Konzentration des A, γ die des B in der Lösung; dann ist γ überall konstant, es wirkt also auf die Ionen von B kein osmotischer Druck, sondern nur das Potentialgefälle. Danach ist die Menge aller durch den Querschnitt 1 in der Zeiteinheit gehenden Kationen [s. Gleichung (5)]:

$$(13)\quad \left\{\begin{array}{l} m_k = -u_1\dfrac{\partial P}{\partial x} - e_0(c u_1 + \gamma u_1')\dfrac{\partial \varphi}{\partial x} = -u_1 P_0\dfrac{\partial c}{\partial x} - e_0(c u_1 + \gamma u_1')\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}\,, \\ \text{und der Anionen:} \\ m_a = -v_1\dfrac{\partial P}{\partial x} + e_0 v_1(c+\gamma)\dfrac{\partial \varphi}{\partial x} = -v_1 P_0\dfrac{\partial c}{\partial x} + e_0 v_1(c+\gamma)\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}\,. \end{array}\right.$$

Es muß sein $m_k = m_a$, also wird:

$$(14)\qquad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{v_1 - u_1}{e_0\{c(u_1+v_1) + \gamma(u_1' + v_1)\}}\cdot P_0\frac{\partial c}{\partial x}\,.$$

Durch Vergleich von (14) mit (6) zeigt sich, daß bei Diffusion von A in B das wirksame Potentialgefälle kleiner ist, als wenn A in dem Lösungsmittel (Wasser) diffundierte, der Zusatz des zweiten Elektrolyten vermindert also das Potentialgefälle.

Die Menge der Kationen von A, die in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit gehen, ist:

$$-u_1 P_0\frac{\partial c}{\partial x} - e_0 c u_1\frac{\partial \varphi}{\partial x}\,.$$

Setzen wir hier (14) ein, so können wir den Diffusionskoeffizienten des Körpers A in der Lösung B [vgl. (8)] schreiben:

---

[1] R. ABEGG u. E. BOSE, Ztschr. f. physik. Chemie 30. 545. 1899. — [2] R. ABEGG u. E. BOSE, l. c.

$$k' = \frac{2 u_1 v_1 \left(1 + \frac{\gamma}{c} \frac{u_1' + v_1}{2 v_1}\right)}{(u_1 + v_1)\left(1 + \frac{\gamma}{c} \frac{u_1' + v_1}{u_1 + v_1}\right)} P_0 \quad . \tag{15}$$

Dividieren wir (15) durch (8), und setzen wir an Stelle der Geschwindigkeiten u_1, v_1, u_1' die Beweglichkeiten u, v, u', also:

$$\frac{k'}{k} = \frac{1 + \frac{\gamma}{c} \frac{u' + v}{2 v}}{1 + \frac{\gamma}{c} \frac{u' + v}{u + v}} = \frac{\frac{c}{\gamma} + \frac{u' + v}{2 v}}{\frac{c}{\gamma} + \frac{u' + v}{u + v}} \quad , \tag{16}$$

d. h.

$$k' \gtreqless k \quad , \qquad \text{wenn} \quad u \gtreqless v \quad .$$

Da von allen Kationen H und von den Anionen OH bei weitem die größte Beweglichkeit besitzen, so läßt sich für die Säuren, deren Kation H, und für die Basen mit dem Anion OH erhebliche Beschleunigung der Diffusion in ihren Neutralsalzlösungen gegenüber der Diffusion in reinem Wasser erwarten.

Ist γ sehr groß, d. h. der Zusatzkörper B in großer Menge gegen A vorhanden, so wird, wenn a eine Konstante bezeichnet,

$$\frac{k'}{k} = \frac{u + v}{2 v} \qquad \text{oder} \qquad k' = a u P_0 \quad ,$$

und wäre nicht das Anion, sondern das Kation von B und A gleich, so würde

$$\frac{k'}{k} = \frac{u + v}{2 u} \qquad \text{oder} \qquad k' = a v P_0 \quad ,$$

so daß die Diffusionsgeschwindigkeit von A im ersten bezw. zweiten Falle durch die Beweglichkeit seines Kations bezw. Anions bestimmt wird.

Diese Resultate gelten natürlich nur genähert, da die Theorie verdünnte Lösungen verlangt, bei größerem Salzzusatz die Beweglichkeit der Ionen eine andere wird und ein konstanter Diffusionskoeffizient hier noch weniger besteht als früher bei dem einfachen Falle der Diffusion in reines Wasser.

d) Diffusion gegen das Gefälle der Konzentration oder des osmotischen Druckes.

Sind die bei der Diffusion auftretenden elektrischen Kräfte größer als der wirkende osmotische Druck, der der Konzentration proportional ist, so kann die Bewegung der Ionen, d. h. die Diffusion von Stellen niederer zu solchen höherer Konzentration stattfinden. Nach der NERNSTschen Theorie, wie sie von PLANCK[1] in strengerer Weise entwickelt wurde, lassen sich solche Fälle voraussehen und BEHN[2] hat versucht, sie experimentell zu verwirklichen und zu prüfen. Zu dem Zwecke ließ er z. B. eine $AgNO_3$-Lösung (weniger als 0,1 normal) diffundieren gegen eine Mischung von $AgNO_3$ (0,1 normal) und HNO_3 (normal). Die Diffusion geschah durch eine enge (5 mm) Öffnung, die zwei große, mit den Lösungen gefüllte Gefäße miteinander verband, nach 11 Tagen waren Ag-Ionen von der verdünnteren zu der konzentrierteren $AgNO_3$-Lösung übergegangen. Quantitativ freilich stimmten berechnete und beobachtete Werte wenig miteinander.

Solche Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle hat früher, wie TAMMANN[3] bemerkt, schon ABEGG[4] beobachtet und TAMMANN[5] selbst hat Diffusion gegen

[1] M. PLANCK, WIED. Ann. **40.** 561. 1890. — [2] U. BEHN, WIED. Ann. **62.** 54. 1897. — [3] G. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Chemie **22.** 481. 1897. — [4] R. ABEGG, Ztschr. f. physik. Chemie **11.** 257. 1893. — [5] G. TAMMANN, l. c.

das Gefälle des osmotischen Druckes studiert. Er schichtete z. B. in einem Gefäß mit planparallelen Glaswänden Methylalkohol mit einem Zusatz einer wässerigen Lösung von Alkaliblau über Wasser mit demselben Farbstoffzusatz, dann wanderte der Farbstoff von den Stellen kleinen osmotischen Druckes (dem Methylalkohol) zu den Stellen größeren Druckes (den wasserreicheren Schichten), so daß das beim Beginn des Versuchs ganz durchsichtige Wasser nach 5 Tagen unten undurchsichtig war.

e) Diffusion bei größerer Konzentration der Elektrolyten.

Kann man nicht, wie bei großer Verdünnung, die Annahme machen, daß alle Molekeln des gelösten Körpers dissoziiert sind, so hat man neben den dissoziierten Molekeln deren Konzentration c, und deren Geschwindigkeiten, wenn die Einheit der Kraft auf sie wirkt, u und v seien, die nicht dissoziierten mit der Konzentration c' und der unter Wirkung der Krafteinheit erlangten Geschwindigkeit w zu berücksichtigen. Darf man auf beide Gattungen von Molekeln das VAN'T HOFFsche Gesetz anwenden, so gehen (nach früherem) in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit:

Die Menge der dissoziierten Molekeln:

$$m = -\frac{2uv}{u+v} P_0 \frac{\partial c}{\partial x}$$

und die Menge nicht dissoziierter Molekeln:

$$m' = -wP_0 \frac{\partial c'}{\partial x} \quad ,$$

also die Gesamtmenge:

$$M = m + m' \quad ;$$

die Gesamtkonzentration ist:

$$C = c + c' \quad .$$

Den Zusammenhang zwischen c und c' stellt BOSE[1], der die folgende Formel abgeleitet hat, durch das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz dar:

$$Dc' = c^2 \quad ,$$

wo D die Dissoziationskonstante. Ferner ist, wenn α der Dissoziationsgrad:

$$c' = C(1-\alpha) \quad , \qquad c = C \cdot \alpha \quad ,$$

also:

$$\alpha = \frac{D}{2C}\left[\sqrt{1 + \frac{4C}{D}} - 1\right] \quad ,$$

$$c = -\frac{D}{2} + \sqrt{\frac{D^2}{4} + DC} \quad ,$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \sqrt{\frac{D}{D+4C}} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad .$$

So erhält man:

$$M = -P_0\left\{\left(\frac{2uv}{u+v} - w\right)\sqrt{\frac{D}{D+4C}} + w\right\}\frac{\partial C}{\partial x} \quad ,$$

also der Diffusionskoeffizient:

$$k = P_0\left\{\left(\frac{2uv}{u+v} - w\right)\sqrt{\frac{D}{D+4C}} + w\right\} \quad .$$

Das geht für lauter undissoziierte Molekeln ($D = 0$) in die für Nichtleiter

[1] E. BOSE, Ztschr. f. physik. Chemie 29. 658. 1899.

[Gleichung (2)] abgeleitete Form und für völlig dissoziierte Molekeln ($D = \infty$) in die Gleichung (8) über.

WIEDEBURG[1] hat an diese Betrachtungen von BOSE angeknüpft und eine Erweiterung der Theorie zu geben versucht, bei der berücksichtigt wird, daß der Diffusionskoeffizient nicht konstant ist.

III. Diffusion von Metallen und festen Körpern ineinander.

a) Diffusion von festen Metallen und Quecksilber ineinander.

DANIELL[2] zeigte zuerst, daß Quecksilber durch Blei, Zinn, Zink, Gold und Silber diffundiert, und HENRY[3] gab dem Versuch mit Blei die nachher oft angewandte Form, daß er einen Bleistab heberförmig bog und den kürzeren Schenkel in Hg tauchte. Nach einiger Zeit tropfte dann Hg am Ende des anderen Schenkels herab; die Oberfläche des Stabes zeigte sich dabei unverändert. Die Struktur des Bleis war für die Dauer der Diffusion wesentlich, da gehämmertes Blei außerordentlich viel langsamer vom Quecksilber durchwandert wurde; auch fand die Diffusion viel leichter in Richtung der Blättchen als senkrecht dazu statt. Diese Beobachtungen wurden erweitert von HORSFORD[4] und NIKLÈS.[5] Der erstere beobachtete die außerordentliche Beschleunigung der Bewegung des Hg durch Metalle, wenn die Bewegung in Richtung der Schwerkraft geschah gegenüber der eigentlichen Diffusion des Hg, die senkrecht nach oben stattfindet, und fand neben den von DANIELL untersuchten Metallen auch Kadmium für Hg durchlässig, während er bei Kupfer und Messing keine Diffusion nachweisen konnte. Dies beobachtete dann NIKLÈS, der ein Durchdringen des Quecksilbers durch alle von ihm benutzten Metalle behauptete. Quantitativ hat GUTHRIE[6] die Diffusion von Natrium, Kalium, Zink, Blei und Zinn durch Quecksilber untersucht, indem er auf die Oberfläche des Quecksilbers, das sich in einer großen, unten ausgezogenen Bürette befand, die genannten Metalle brachte und den Inhalt nach vierzehn Tagen, oder einem Monat, in 18 Portionen aus der Bürette abließ. Kalium und Natrium wurden als Amalgame mit sehr geringem Gehalt an K und Na auf das Quecksilber geschichtet, um die große Erwärmung zu verkleinern, die bei der Verbindung dieser Metalle mit Hg entsteht. Zink, Blei und Zinn waren durch die einen Fuß hohe Quecksilbersäule nach einem Monat schon merklich hindurch diffundiert, während nach 14 Tagen das K des 1,34 $^0/_0$igen Kaliumamalgams bereits in einer Tiefe von $^8/_{18}$ Fuß und das Na des 1,92 $^0/_0$igen Natriumamalgams in $^7/_{18}$ Fuß Tiefe nachzuweisen war.

DES COUDRES[7] versuchte, den Diffusionskoeffizienten von Zink in Quecksilber zu bestimmen, indem er eine Kette bildete aus Quecksilber als Kathode, über dem eine Zinkvitriollösung stand, in die eine Anode aus Zink tauchte. Einige Zeit wurde durch diese Kombination ein Strom vom Zink zum Quecksilber geschickt, so daß sich an der Grenze des letzteren Zinkamalgam bildete, dann unterbrach man den Strom und beobachtete an einem Elektrometer oder kompensierten Galvanometer die Zunahme der elektromotorischen Kraft der Kombination mit der Zeit; aus dieser Zunahme, die durch Diffusion des Zinks in das Quecksilber erfolgte, ließ sich der Diffusionskoeffizient berechnen.

Auch G. MEYER[8] hat die Änderung der elektromotorischen Kraft einer Kombination, die aus einem Amalgam (z. B. HgZn), einer Salzlösung des im

[1] O. WIEDEBURG, Ztschr. f. physik. Chemie **30.** 586. 1899. — [2] J. F. DANIELL, Ann. of Roy. Inst. Vol. I. — [3] J. HENRY, POGG. Ann. **52.** 187. 1841; Ergänzungsbd. **2.** 358. 1848; Bibl. univ. (3) **29.** 175; Proc. of the Am. phil. soc. **4.** 176. — [4] E. N. HORSFORD, Am. Journ. of science (2) **13.** 305. 1852. — [5] J. NIKLÈS, POGG. Ann. **88.** 335. 1853; C. R. **36.** 154. 1853. — [6] F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **16.** 329. 1883. — [7] TH. DES COUDRES, WIED. Ann. **52.** 191. 1894; Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher zu Bremen 1890. II. p. 55. 1891. — [8] G. MEYER, WIED. Ann. **61.** 225. 1897; **64.** 752. 1898.

Amalgam enthaltenen Metalls (Zn), und wieder demselben Amalgam (HgZn) bestand und anfänglich null war, benutzt, um den Diffusionskoeffizienten des Metalls (Zn) in Quecksilber zu messen. Zu dem Zwecke befanden sich die beiden gleichen Amalgame in zwei nebeneinander stehenden Rohren, deren eins (*B*) unten geschlossen war, während der Boden des anderen Rohres (*A*) durch ein angeschmolzenes engmaschiges Platindrahtnetz gebildet wurde. Über den Amalgamen befand sich die Salzlösung, und beide Lösungen waren durch einen Heber verbunden. Das Drahtnetz war durch Schellack isoliert, und die durch das Netz nicht ganz verschlossene Mündung von *A* tauchte in eine Schale mit Flüssigkeit (H_2SO_4 in dem Beispiele), in der noch zwei Platinplatten (α_1 und α_2) standen. Von den Amalgamen führten zwei isolierte Platindrähte zu einem empfindlichen Kapillarelektrometer, das anfangs keinen Ausschlag gab. Die Platte α_1 leitete durch die H_2SO_4 einen passend abgeglichenen Hilfsstrom, der die unterste Schicht des Amalgams *A* von Zn befreite und dauernd frei hielt, so daß die Konzentration des Zn dort stets $= 0$ war, wie durch die konstant bleibende Spannung zwischen dieser Hg-Schicht und der Platte α_2 mittels eines zweiten Elektrometers konstatiert wurde. Dabei diffundierte aus den oberen Schichten des Amalgams *A* ständig Zn nach unten und so erhielt das Kapillarelektrometer einen langsam wachsenden Ausschlag, der die entstehende und wachsende Potentialdifferenz zwischen *A* und dem unveränderten Amalgam *B* ergab. Daraus ließ sich auf die veränderte Konzentration (c) in der obersten Schicht des Amalgams *A* schließen und hieraus der Diffusionskoeffizient k aus, der nach etwa zwei Stunden Diffusionszeit gültigen, Formel:

$$k = -\frac{1}{t}\left(\frac{2h}{\pi}\right)^2 \log\left(\frac{c}{c_0}\cdot\frac{\pi}{4}\right)$$

berechnen. Darin bedeutet t die Zeit, h die Höhe des Amalgamzylinders (5—7 mm), c_0 die Anfangskonzentration.

Solche Versuche wurden mit Zn-, Cd- und Pb-Amalgamen gemacht und dabei folgende Werte von k gewonnen:

	$k\cdot 10^7\,\frac{cm^2}{sec}$	Temperatur	K kg-Gewicht
Zn	281	15,0°	$1{,}00\cdot 10^9$
Cd	181	15,0	$1{,}35\cdot 10^9$
Pb	159	15,6	$1{,}61\cdot 10^9$
Au	88	11,0	$2{,}88\cdot 10^9$

Die K haben hier dieselbe Bedeutung wie früher (s. Molekulartheorie der Diffusion), sie geben die Reibungskraft an, die nötig ist, um einer Molekel der Metalle bei der Bewegung durch das Quecksilber die Geschwindigkeit von 1 cm/sec zu erteilen.

Die Zahl für Gold ist von ROBERTS-AUSTEN bestimmt. Die Werte von k sind von derselben Größenordnung wie die bei der Diffusion von gelösten Körpern in Wasser, es wird also der osmotische Druck für die genannten Metalle in Quecksilber ebenso groß sein wie z. B. für Salzmolekeln in Wasser.

Weitere Versuche über die Diffusion von Metallen in Quecksilber hat M. VON WOGAU[1] nach der zweiten GRAHAMschen Methode mit Benutzung der STEFANschen Berechnung gemacht. Das Diffusionsgefäß bestand aus acht je 0,624 cm dicken und 7 cm im Quadrat großen Glasplatten, die mit ihren gut abgeschliffenen breiten Seiten so aufeinander geschichtet wurden, daß die kreisrunden Löcher (von 2 cm Durchmesser), die in alle Platten gebohrt waren, genau übereinander lagen und so einen Hohlzylinder bildeten. Die untersten sieben

[1] M. VON WOGAU, Diss. Freiburg; Ann. d. Phys. **23**. 345. 1907.

Abteilungen wurden mit Hg, die oberste mit verdünntem Amalgam gefüllt. Der ganze Apparat befand sich in einem geschlossenen Kasten aus Eisenblech und konnte durch umspülendes Wasser oder Wasserdampf auf niedriger oder höherer Temperatur gehalten werden. Hatte die Diffusion eine Anzahl von Stunden (4—22) gedauert, so schob man die einzelnen Platten übereinander ab und untersuchte den Gehalt der einzelnen Abteilungen an Amalgam. Das geschah bei Zn-, Cd-, Sn-, Pb-, Tl-Amalgam durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten, die aus den betreffenden Amalgamschichten des Metalls (*M*), der wässerigen Lösung eines Salzes von *M* und einem konzentrierten Amalgam von *M* bestanden; bei den anderen Metallen wurde der Metallgehalt der Amalgame durch Titrierung gefunden.

Die so gefundenen Werte der Diffusionskoeffizienten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Stoff	Temperatur	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$	Stoff	Temperatur	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
Li . . .	8,2°	76,3	Zn . . .	11,5°	252
Na . . .	9,6	74,1		99,2	335
K . . .	10,5	60,2	Cd . . .	8,7	168
Rb . . .	7,3	53,2		99,1	342
Cs . . .	7,3	52,1	Pb . . .	9,4	173,6
Ca . . .	10,2	64,5		99,2	221
Sr . . .	9,4	54,4	Sn . . .	10,7	177
Ba . . .	7,8	60,2	Tl . . .	11,5	100

Die von Ostwald vermutete Beziehung: k mal $\sqrt{\text{Atomgewicht}}$ = Const hat sich nicht bestätigt.

Der nach der Formel

$$\beta = \frac{k_2 - k_1}{(t_2 - t_1) k_1}$$

aus den Beobachtungen bestimmte Temperaturkoeffizient ist für:

$$Zn = 0{,}00377^0 \quad , \quad Cd = 0{,}0115^0 \quad , \quad Pb = 0{,}00311^0 \quad .$$

b) Diffusion von festen oder geschmolzenen Metallen und anderen festen Körpern.

Auch über die Diffusion von anderen Metallen, wie Quecksilber, ineinander hat schon Henry[1] Beobachtungen gemacht. Erhitzt man eine mit Silber plattierte Kupferplatte, so verschwindet das Ag auf ihr bei bestimmter Temperatur und ist dann nach Henry in die Kupferplatte weiter eingedrungen, denn ätzt man die oberflächliche Kupferschicht weg, so kommt unter ihr das Silber zum Vorschein. Ebenso diffundiert Gold mit der Zeit in Kupfer und tritt wieder zutage, wenn die oberste Kupferschicht durch Kochen mit Ammoniak entfernt wird. Colson[2] zeigte, daß schon bei 250° C Eisen und Kohle ineinander diffundieren. Schloß er Eisenscheiben zwischen Kohlezylindern ein, so ging bei der Erhitzung die Diffusion etwa nach der Beziehung: $h \cdot p$ = const vor sich. p bezeichnet das Gewicht des in die Volumeinheit eines der Kohlezylinder diffundierten Eisens und h den Abstand dieser Volumeinheit von der Eisenscheibe. Ebenso diffundieren nach Colson Silber in Alkalien, Schwefel in Kupfer, Calcium in Eisen und besonders leicht Siliciumoxyd in Kohle. Ein Eindringen der Kohle beobachtete Marsden[3] und Violle[4] in Porzellan und Pernolet[5] in

[1] J. Henry, l. c. — [2] A. Colson, C. R. **93**. 1074. 1881; **94**. 26. 1882. — [3] B. S. Marsden, Proc. of the Edinb. Roy. Soc. 1879/80. p. 712; Beibl. **5**. 172. 1881. — [4] J. Violle, C. R. **94**. 28. 1882. — [5] Pernolet, C. R. **94**. 99. 1882.

tönerne Retorten, Koksöfen und Glasretorten. — Exakte Messungen in dieser Richtung und eine Bestimmung der Diffusionskoeffizienten gelangen aber erst ROBERTS-AUSTEN.[1] Er benutzte die zweite GRAHAMsche Methode und die Formeln von STEFAN (s. unter Flüssigkeitsdiffusion), und ließ in Eisenröhren Legierungen von Gold, Platin, Silber u. s. w. mit Blei, Zinn, Wismut u. s. w. bei Temperaturen, die über den Schmelzpunkten der letzteren (des Lösungsmittels) lagen, in diese Lösungsmittel diffundieren. Der Gehalt an diffundiertem Metall in verschiedener Höhe des Zylinders wurde durch Analyse aus den einzelnen Portionen bestimmt, in die nach Beendigung des Versuchs die Metallmasse zerschnitten wurde. Dabei sorgte ROBERTS-AUSTEN möglichst für konstante Temperaturen und deren genaue Bestimmung, wie in Phil. Trans. **187** nachzulesen ist. Die Versuchszeit war meist 6—7 Tage. Seine Resultate gibt die folgende Tabelle:

Diffundierendes Metall	Lösungsmittel	Temperatur	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
Gold	Blei	492°	347
„	„	—	355
Platin	„	—	196
„	„	—	196
Gold	Blei	555°	369
„	Wismut	—	528
„	Zinn	—	538
Silber	„	—	479
Blei	„	—	368
Gold	Blei	550°	369
Rhodium	„	—	351

Diese Werte von k sind alle sehr groß, meist größer wie die Diffusionskoeffizienten der am schnellsten in Wasser diffundierenden Salzsäure; so daß hiernach der osmotische Druck der genannten Metalle in flüssigem Blei, Zinn u. s. w. größer wäre als der der Säuren u. s. w. in Wasser. — Bei sehr verdünnter Lösung (des Goldes in Blei u. s. w.) zeigte sich die Diffusion beträchtlich schneller als bei größeren Konzentrationen.

Auch bei tieferen Temperaturen untersuchte ROBERTS-AUSTEN die Diffusion von festem Gold in festes Blei, indem eine Goldscheibe mit dem unteren Ende eines festen Bleizylinders verbunden wurde und nach einiger Zeit (meist 30—40 Tagen) dieser durch Querschnitte in einzelne Portionen geteilt und dann der Goldgehalt der einzelnen Schichten bestimmt wurde. Es ergaben sich etwa die Werte:

Temperatur	$k \cdot 10^7 \frac{cm^2}{sec}$
251°	0,324
200	0,087
165	0,051
100	0,002

Ließ man die Goldscheibe und den Bleizylinder bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 18° C) 4 Jahre durch Klammern aneinander gepreßt, so zeigte sich in den vier untersten Schichten (deren Höhe zusammen etwa 8 mm war) des Bleizylinders Gold; die Diffusionsgeschwindigkeit war so, daß ungefähr in 1000 Jahren so viel Gold bei 18° C in das feste Blei diffundieren würde, wie in einem Tage in geschmolzenes Blei. Die Diffusion von festem Gold in festes Silber bei 800° C war von derselben Größenordnung wie die von Gold in Blei bei 100° C.

[1] W. C. ROBERTS-AUSTEN, Rep. of the Brit. Assoc. 1883. p. 402; Proc. Roy. Soc. **59.** 281. 1896; **67.** 101. 1900; Phil. Trans. **187.** 383. 1896.

Absorption und Adsorption.

Von A. WINKELMANN.

I. Absorption der Gase durch Flüssigkeiten.

1. Einleitung. Wenn eine gasfreie Flüssigkeit in Berührung mit einem Gase gebracht wird, so findet man vielfach, daß ein Teil des Gases von der Flüssigkeit aufgenommen, von ihr absorbiert wird. Das Gas wird dabei zuerst von der Flüssigkeitsschicht aufgenommen, mit der es in unmittelbarer Berührung ist; es dringt dann von hier aus durch Diffusion in weiter liegende Flüssigkeitsschichten ein. Da diese Diffusion nur langsam vor sich geht, so dauert es lange, bis die ruhende Flüssigkeit mit dem berührenden Gase gesättigt wird, bis also keine weitere Absorption mehr erfolgt. Man kann diesen Sättigungszustand viel schneller herbeiführen, wenn man die Flüssigkeit und das Gas zusammen schüttelt.

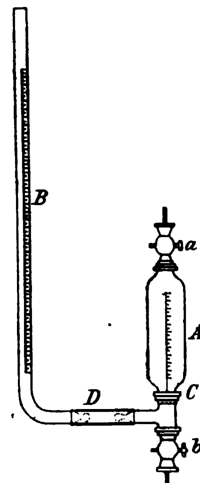
Die Gasmenge, welche von der Volumeneinheit Flüssigkeit absorbiert wird, bis Sättigung eingetreten ist, hängt ab:

a) von der Natur der Flüssigkeit und der Natur des Gases;

b) von der Temperatur;

c) von dem Drucke, unter dem das Gas sich befindet.

2. Henrysches Gesetz. Es möge zunächst die zuletzt genannte Abhängigkeit betrachtet werden. HENRY[1] hat durch zahlreiche Versuche, die bis zu dem Druck von 8 Atmosphären ausgedehnt wurden, gefunden, daß das Wasser folgendes Absorptionsgesetz befolgt: „Das von der Volumeneinheit Wasser bei verschiedenen Drucken absorbierte Gasvolumen ist stets dasselbe, vorausgesetzt, daß man das Volumen unter dem betreffenden Drucke mißt und daß die Temperatur konstant bleibt."



Figur 463.

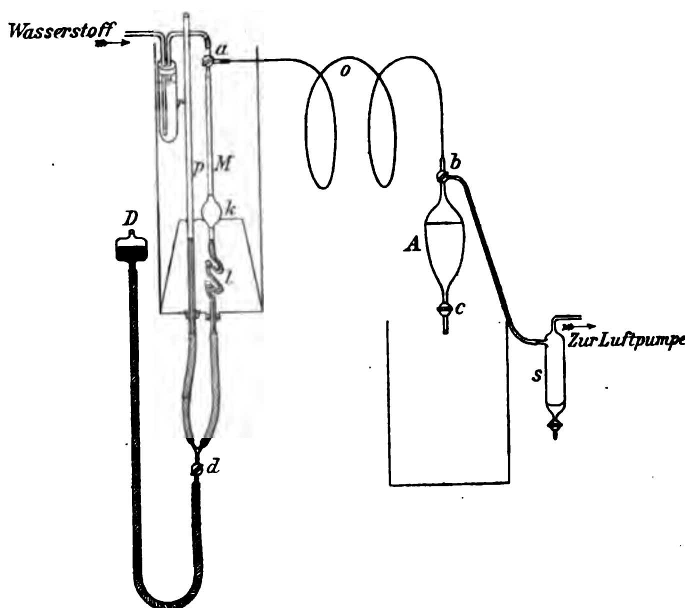
Der von HENRY benutzte Apparat ist in Figur 463 abgebildet. Das kalibrierte Absorptionsgefäß *A* ist oben und unten durch die beiden Hähne *a* und *b* verschließbar. Das Gefäß *A* steht durch eine elastische Röhre *D* mit der geteilten Röhre *B* in Verbindung. Zu Anfang des Versuchs wird *B* und *A* (dies vollständig) mit Quecksilber gefüllt. Dann wird durch *a* eine bestimmte Menge Wasser in *A* eingeführt, indem man durch *b* Quecksilber ausfließen läßt; ebenso läßt man durch *a* eine bestimmte Menge Gas eintreten. Dann wird das Gefäß *A*

[1] C. HENRY, Phil. Trans. I. 29. 1803; GILB. Ann. 20. 1805.

zur Beschleunigung der Absorption, ohne von der Hand berührt zu werden, so lange geschüttelt, als noch Absorption bemerkbar ist; schließlich wird durch Nachgießen von Quecksilber in *B* das Volumen des absorbierten Gases bestimmt.

Da eine Gasmenge dem Produkt aus Volumen und Druck proportional ist, so kann man das HENRYsche Gesetz auch so aussprechen: Die von der Volumeneinheit Wasser bei verschiedenen Drucken absorbierten Gasmengen sind proportional den Drucken, bei denen die Absorptionen vollendet waren, vorausgesetzt, daß die Temperatur konstant bleibt. Es hat sich dann weiter gezeigt, daß das HENRYsche Gesetz für alle Flüssigkeiten und Gase gilt, wenn erstens die Absorption nicht stark ist, zweitens der Druck wenig variiert und drittens keine chemischen Einwirkungen zwischen Flüssigkeit und Gas eintreten.

Ehe weitere Prüfungsresultate des HENRYschen Gesetzes angeführt werden, möge ein Absorptiometer kurz beschrieben werden, das, im Prinzip von OSTWALD[1]



Figur 464.

angegeben, von STEINER konstruiert ist.[2] In der Figur 464 stellt *A* das Absorptionsgefäß, *M* das Meßgefäß dar. Die Verbindung von *A* und *M* ist durch eine Kapillare *o* hergestellt, die aus einem Kupferrohr von 2 m Länge und 1,5 mm lichtem Durchmesser besteht und deren Volumen genau ermittelt ist. Das Gefäß *A* kann gehoben, gesenkt und geschüttelt werden, ohne daß die Verbindung von *A* und *M* aufgehoben wird. Das Meßgefäß *M* steht in einem großen Wasserbade.

D stellt ein Druckgefäß dar, das, mit Quecksilber gefüllt, gehoben und gesenkt werden kann.

a und *b* sind Dreiweghähne.

Die Biegungen *l* am unteren Teile des Meßgefäßes verhindern, daß Luft von

---

[1] W. OSTWALD, Allgem. Chem. 2. Aufl. 1891. p. 615. — [2] P. STEINER, WIED. Ann. 52. 275. 1894. Der von BUNSEN konstruierte Apparat, mit dem BUNSEN selbst und viele andere Forscher ausgedehnte Beobachtungen angestellt hat, besitzt gegenüber dem oben beschriebenen Apparat den Nachteil, daß beim Schütteln auch Quecksilber mitgeschüttelt wird.

unten nach der Kugel K, die etwa 51 ccm Inhalt hat, dringen kann; das Meßgefäß ist genau kalibriert und geteilt.

Das Absorptionsgefäß A wurde durch den Hahn c mit gasfreier Flüssigkeit vollständig gefüllt.[1] Dann wurde der Apparat mit Gas (im vorliegenden Falle G mit Wasserstoff) gefüllt und zwar zuerst durch den Hahn a, die Kapillare o, den Hahn b ins Freie. Dann wurde der Hahn a so gestellt, daß der Wasserstoff in das Maßgefäß, welches vorher durch Heben von D ganz mit Quecksilber gefüllt war, eintrat. War genügend Wasserstoff eingetreten, wurde der Hahn a auf die Verbindung von M und o gestellt und durch Messung von Druck, Volumen und Temperatur die abgeschlossene Gasmenge ermittelt.

Nach Vollendung dieser Messung wurde A aus dem Bade genommen, der Hahn b auf die Verbindung von o und A gestellt, das Druckgefäß D gehoben und der Hahn c geöffnet, so daß eine später zu messende Menge Flüssigkeit (etwa 50 ccm) aus A trat. In dem Absorptionsgefäß A war jetzt eine bestimmte Menge Flüssigkeit und außerdem Wasserstoff enthalten. A wurde heftig geschüttelt, um die Absorption zu beschleunigen. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis durch weiteres Schütteln die Einstellung der Quecksilberoberfläche in M sich nicht mehr änderte. Zur Messung der Gasmenge wurde A in das Wasserbad gebracht. Da das Volumen des Gases in A aus der ausgeflossenen Menge Flüssigkeit bekannt war, konnte man jetzt wiederum Druck, Volumen und Temperatur des Gases leicht bestimmen und so die nicht absorbierte Gasmenge ermitteln.

3. Absorptionskoeffizient, Sättigungskoeffizient, Löslichkeit. BUNSEN definiert den Absorptionskoeffizienten folgendermaßen: Der Absorptionskoeffizient ist das auf 0^0 und 76 cm Quecksilber reduzierte Gasvolumen, das von der Volumeneinheit Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruck von 76 cm absorbiert wird. Nach dieser Definition ist der Absorptionskoeffizient nur noch eine Funktion der Temperatur, wenn das HENRYsche Gesetz gilt. Um aus einer Beobachtung, die nicht bei dem Drucke von 76 cm gemacht wurde, den Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, muß man die Abhängigkeit der Absorption vom Druck kennen; BUNSEN setzt das oben besprochene HENRYsche Gesetz als richtig voraus.

Bezeichnet man mit β den eben definierten Absorptionskoeffizienten, so ist nach dem HENRYschen Gesetz die von der Volumeneinheit Flüssigkeit unter dem Drucke von P cm absorbierte Gasmenge

$$\frac{\beta \cdot P}{76} \cdot s \quad ,$$

wenn mit s das Gewicht der Volumeneinheit Gas bei 0^0 und 76 cm Druck bezeichnet wird.

Aus den früher angegebenen Beobachtungen läßt sich in folgender Weise der Absorptionskoeffizient ermitteln. Die Volumina seien sämtlich auf 0^0 reduziert; die absorbierende Flüssigkeit habe das Volumen A; der Versuch werde bei der Temperatur t ausgeführt.

Vor der Absorption sei das Gasvolumen V, der Druck P; nach der Absorption sei das Volumen des nicht absorbierten Gases v, der Druck p.

Die absorbierte Gasmenge ist dann, wenn β den Absorptionskoeffizienten bei t darstellt:

$$A \cdot \frac{\beta \cdot p}{76} \cdot s = \left(\frac{V \cdot P - v \cdot p}{76} \right) s$$

und daraus

$$(1) \qquad \beta = \frac{V \cdot P - v \cdot p}{A \cdot p} = \frac{1}{A} \left\{ \frac{V \cdot P}{p} - v \right\} \quad .$$

---

[1] Hierzu diente die in der Figur angedeutete Luftpumpe; die näheren Manipulationen sind in der STEINERschen Arbeit angegeben.

Es möge im Anschluß an diese Formel die Absorption von Gasgemischen betrachtet werden, für welche nach DALTON auch das HENRYsche Gesetz gilt, wenn man die Partialdrucke der einzelnen Gase einführt.

Das Volumen V bestehe aus den Gasen 1, 2, 3 ..., so daß vor der Absorption

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \ldots \quad \text{(unter dem Drucke } P\text{)}$$

und nach der Absorption

$$v = v_1 + v_2 + v_3 \ldots \quad \text{(unter dem Drucke } p\text{)}$$

sei.

Die Druckanteile der einzelnen Gase vor der Absorption sind dann, wenn jedes Gas das Volumen V einnimmt,

$$P_1 = \frac{V_1}{V} \cdot P \quad ; \qquad P_2 = \frac{V_2}{V} \cdot P \quad ; \ldots$$

ebenso sind die Druckanteile der einzelnen Gase nach der Absorption:

$$p_1 = \frac{v_1}{v} \cdot p \quad ; \qquad p_2 = \frac{v_2}{v} \cdot p \quad ; \ldots$$

Die Menge des Gases (1) vor der Absorption ist bis auf den Faktor $s_1/76$

$$V_1 \cdot P = V \cdot P_1 \quad ,$$

die Menge des absorbierten Gases ist bis auf denselben Faktor

$$\beta_1 \cdot A \cdot p_1 = \beta_1 \cdot A \cdot \frac{v_1}{v} \cdot p \quad ,$$

wenn β_1 den Absorptionskoeffizienten des Gases (1) bezeichnet.

Die Menge des nicht absorbierten Gasrestes ist gleichfalls bis auf den Faktor $s_1/76$:

$$v_1 \cdot p = v \cdot p_1 \quad ,$$

daher

$$V \cdot P_1 = \beta_1 \cdot A \cdot p_1 + v \cdot p_1$$

und daraus

(2)
$$\beta_1 = \frac{V \cdot P_1 - v \cdot p_1}{A \cdot p_1} = \frac{(V_1 P - v_1 p) v}{A \cdot v_1 p}$$

und ebenso

$$\beta_2 = \frac{V \cdot P_2 - v \cdot p_2}{A \cdot p_2} = \frac{(V_2 P - v_2 p) v}{A \cdot v_2 p} \quad .$$

Die Gleichung (2) ergibt sich unmittelbar aus Gleichung (1), wenn man beachtet, daß das Gas (1) vor bezw. nach der Absorption unter dem Drucke P_1 bezw. p_1 steht.

Außer dem BUNSENschen Absorptionskoeffizienten β wird zuweilen der von WROBLEWSKI[1] definierte Sättigungskoeffizient S verwendet. Der dem Drucke von P Atmosphären entsprechende Sättigungskoeffizient gibt das bei 0° und 1 Atm. gemessene Gasvolumen an, das zur Sättigung von 1 ccm Flüssigkeit unter dem Drucke von P Atmosphären notwendig ist. Die Beziehung von β und S ist, vorausgesetzt, daß das HENRYsche Gesetz gilt, durch

$$S = \beta \cdot P$$

gegeben, wo P in Atmosphären auszudrücken ist.

Ferner ist von OSTWALD[2] der Begriff der Löslichkeit in die Betrachtung

[1] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 18. 297. 1883. — [2] W. OSTWALD, Allgem. Chemie. 2. Aufl. 1. 616. 1891.

über die Absorption eingeführt. Die Löslichkeit λ eines Gases gibt das Verhältnis des bei irgend einem Drucke und irgend einer Temperatur absorbierten Gasvolumens zu dem absorbierenden Flüssigkeitsvolumen an. Die Löslichkeit λ steht zum BUNSENschen Absorptionskoeffizienten β in der Beziehung

$$\lambda = \beta(1 + \alpha t) \quad ,$$

wo α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bezeichnet. Es läßt sich dies leicht zeigen.

Sei V das absorbierende Flüssigkeitsvolumen, v das absorbierte Gasvolumen bei t^0 und p cm Druck (v ist also nicht reduziert), so ist nach der obigen Definition

$$\lambda = \frac{v}{V} \quad .$$

Nach dem HENRYschen Gesetz ist das bei 76 cm Druck absorbierte Volumen das gleiche wie das bei p absorbierte Volumen. Reduziert man v, das bei t^0 unter dem Drucke 76 cm steht, auf 0^0, so erhält man das Volumen v_0:

$$v_0 = \frac{v}{1 + \alpha t} \quad .$$

Es ist aber der Absorptionskoeffizient β:

$$\beta = \frac{v_0}{V} = \frac{v}{V(1 + \alpha t)} = \frac{\lambda}{1 + \alpha t} \quad .$$

Die Löslichkeit λ läßt sich auch folgendermaßen definieren[1]: Versteht man unter Konzentration eines Gases die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, so ist

$$\lambda = \frac{\text{Konzentration des Gases in der Flüssigkeit}}{\text{Konzentration des Gases in dem Gasraum oberhalb der Flüssigkeit}} \quad .$$

Diese Beziehung ergibt sich leicht. Die Zahl der Moleküle in dem Volumen u des Gases, das unter dem Drucke p steht, ist bei konstanter Temperatur proportional $u \cdot p$; die Konzentration ist daher proportional

$$\frac{up}{u} = p \quad .$$

Unter Beibehaltung der obigen Bezeichnungen ist deshalb die Konzentration des Gases in der Flüssigkeit proportional

$$\frac{v}{V} \cdot p \quad .$$

Die Konzentration in dem Gase oberhalb der Flüssigkeit ist proportional p. Durch Division ergibt sich:

$$\frac{\frac{v}{V} \cdot p}{p} = \frac{v}{V} = \lambda \quad .$$

Es braucht wohl kaum hinzugefügt werden, daß λ unabhängig vom Druck ist, wenn das HENRYsche Gesetz gilt, daß λ aber mit der Temperatur sich ändert.

4. Prüfung des Henryschen Gesetzes. BUNSEN[2] hat das HENRYsche Gesetz durch Beobachtungen der Absorption von Kohlensäure durch Wasser bei zwei Temperaturen innerhalb eines kleinen Druckintervalls geprüft. Wenn bei konstanter Temperatur unter dem Drucke P die Menge g von einer bestimmten

[1] G. JUST, Ztsch. phys. Chem. **37**. 348. 1901. — [2] R. BUNSEN, l. c., p. 241.

Wassermenge absorbiert wird, unter dem Drucke P_1 die Menge g_1, so muß nach dem HENRYschen Gesetz

$$\frac{g}{P} = \frac{g_1}{P_1}$$

sein. Bezeichnet man mit s das Gewicht der Volumeneinheit Gas bei 0° und 76 cm Druck, so ergab sich:

Temp.	P in cm	$\frac{g}{s}$	$\frac{g}{s \cdot P}$
19,9°	72,55	38,61	0,532
19,9	52,38	27,20	0,519
3,2	52,44	31,41	0,599
3,2	64,68	38,58	0,597

Die Werte von $g/s \cdot P$ sind für dieselbe Temperatur nicht vollständig gleich, vielmehr erreicht die Differenz bei 19,9° den Wert von 2,4%. Da aber bei 3,2° die Differenz nur 0,3% beträgt, so ist zu vermuten, daß Beobachtungsfehler vorliegen und daß innerhalb des beobachteten Temperaturintervalls das HENRYsche Gesetz nicht verletzt wird. BUNSEN hat ferner durch Untersuchung der Absorption von Gasgemengen das HENRYsche Gesetz geprüft; er gelangte so zu kleineren Drucken, als er bisher angewandt hatte. Die Prüfung bezog sich auf Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure, deren Absorption durch Wasser geprüft wurde. Kennt man die Zusammensetzung des Gemenges vor der Absorption, so kann man aus Gleichung (2) die Zusammensetzung des nicht absorbierten Gasrestes ermitteln, wenn man den Absorptionskoeffizienten β_1 kennt. Es ist nämlich nach Gleichung (2)

$$v_1 = \frac{v}{p}\left\{\frac{V_1 \cdot P}{\beta_1 + v}\right\} ,$$

wo v_1 das gesuchte Volumen des Gasrestes des Gases (1), v das Volumen, p den Druck des restierenden Gemenges nach der Absorption, V_1 das Volumen des Gases (1) und P den Druck dieses Gases (gleich dem Drucke des Gemenges) vor der Absorption bezeichnet. BUNSEN ermittelte ferner die Zusammensetzung des restierenden Gemenges auf eudiometrischem Wege und verglich die so ermittelten Werte mit den aus den Absorptionskoeffizienten berechneten. Als Beispiel seien zwei Versuche angegeben, bei denen die Volume der einzelnen Gase in der Volumeneinheit mitgeteilt sind.

		Absorptiometrisch	Eudiometrisch
1.	Wasserstoffvolumen	0,9207	0,9246
	Kohlensäurevolumen	0,0793	0,0754
2.	Wasserstoffvolumen	0,7333	0,7319
	Kohlensäurevolumen	0,2667	0,2681

Bei dem ersten Versuch war der Druckanteil der Kohlensäure nach erfolgter Absorption nur 1,16 cm, der des Wasserstoffs 66,98 cm. Der zweite Versuch, der das Mittel aus drei Beobachtungen darstellt und bei dem der Druckanteil der Kohlensäure bedeutend größer, nämlich 6,236 cm war, zeigt eine bessere Übereinstimmung. Man darf deshalb aus den Versuchen eine Bestätigung des HENRYschen Gesetzes für Drucke unterhalb einer Atmosphäre und für die untersuchten Gase folgern.

KHANIKOF und LONGUININE[1] haben bei 15° ebenfalls die Absorption der Kohlensäure durch Wasser untersucht und zwar bis zu Drucken von 4 Atmosphären. Gibt man den in cm Quecksilber beobachteten Druck in Atmosphären an, so liefern die Beobachtungen direkt die Sättigungskoeffizienten S für die verschiedenen Drucke. Nach dem HENRYschen Gesetz muß die Größe

$$\frac{S}{P}$$

eine Konstante sein. In der folgenden Tabelle sind die Resultate mitgeteilt.[2]

P (Druck in Atmosphären)	S (Sättigungskoeffizient)	$\frac{S}{P}$	P (Druck in Atmosphären)	S (Sättigungskoeffizient)	$\frac{S}{P}$
0,9180	0,9441	1,0283	2,8798	3,1764	1,1029
1,0645	1,1619	1,0915	3,1171	3,4857	1,1182
1,6966	1,8647	1,0991	3,3605	3,7152	1,1055
1,9340	2,1623	1,1180	3,608	4,0031	1,1110
2,6343	2,9076	1,1037	4,0914	4,5006	1,1000

Nur die erste Beobachtung für den Druck von 0,918 Atm. zeigt eine stärkere Abweichung für S/P von den übrigen Werten; der zweite Wert mit nur einem etwas größeren Drucke schließt sich den übrigen Zahlenwerten an. v. WROBLEWSKI hat aber hervorgehoben, daß in den vorstehenden Bestimmungen die Sättigungskoeffizienten nicht exakt berechnet sind, da auf die Abweichung der Kohlensäure vom BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz keine Rücksicht genommen ist. Eine Neuberechnung von WROBLEWSKI zeigt, daß die Werte von S/P mit wachsendem Drucke jedenfalls nicht, wie KHANIKOF und LONGUININE schlossen, zunehmen, sondern eher etwas abnehmen. Diese Abnahme wird ganz sicher festgestellt aus eigenen Beobachtungen WROBLEWSKIS[3], die bis zu 30 Atm. reichen. Die Beobachtungen sind bei zwei Temperaturen angestellt und liefern folgende Resultate:

P (Druck in Atmosphären)	S (Sättigungskoeffizient) bei 0°	bei 12,43°	$\frac{S}{P}$ bei 0°	bei 12,43°
1	1,797	1,086	1,797	1,086
5	8,65	5,15	1,730	1,030
10	16,03	9,65	1,603	0,960
15	21,95	13,63	1,463	0,909
20	26,65	17,11	1,332	0,855
25	30,55	20,31	1,222	0,812
30	33,74	23,35	1,124	0,775

Hiernach nimmt der Ausdruck von S/P, der nach dem HENRYschen Gesetz konstant sein soll, in dem Druckintervall von 1—30 Atmosphären bei 0° um 37%, bei 12,43° um 29% ab. Es ist hiernach wahrscheinlich, daß die Abweichung der Absorption vom HENRYschen Gesetz mit wachsender Temperatur immer mehr abnimmt.

Diese Folgerung wird durch Versuche unterstützt, die von SIMS[4] gemacht sind und die sich auf die Absorption von schwefliger Säure und von Ammoniak durch Wasser beziehen.

Es bezeichnet in nachstehender Tabelle P den Druck des Gases in Millimeter Quecksilber, G das Gewicht des Gases, das beim Drucke P von 1 g

[1] KHANIKOF u. LONGUININE, Ann. chim. phys. (4) **11.** 412. 1867. — [2] S. v. WROBLEWSKI, WIED. Ann. **18.** 302. 1883; wo die Drucke auf Atmosphären reduziert sind. — [3] l. c. — [4] TH. H. SIMS, Journ. of chem. Soc. **14.** 1. 1861; LIEBIGS Ann. **98.** 333. 1861.

Wasser absorbiert ist, endlich G' das Gewicht des Gases, das bei 760 mm Druck absorbiert sein müßte, wenn das HENRYsche Gesetz Geltung hätte. Es ist also G' nach Formel

$$G' = \frac{G \cdot 760}{p}$$

berechnet.

1. Schweflige Säure.

p mm	Bei 7° C G	Bei 7° C G'	Bei 20° C G	Bei 20° C G'	Bei 39,8° C G	Bei 39,8° C G'	Bei 50° C G	Bei 50° C G'
30	0,010	0,253	—	—	—	—	—	—
40	0,013	0,242	—	—	—	—	—	—
50	0,015	0,228	—	—	—	—	—	—
100	0,027	0,205	—	—	—	—	—	—
200	0,050	0,191	0,030	0,116	0,016	0,062	0,012	0,045
400	0,096	0,182	0,059	0,109	0,031	0,060	0,024	0,045
600	0,141	0,178	0,083	0,105	0,047	0,059	0,035	0,045
760	0,176	0,176	0,104	0,104	0,059	0,059	0,045	0,045
800	0,185	0,176	0,110	0,104	0,062	0,059	0,047	0,045
1000	0,229	0,174	0,137	0,104	0,077	0,058	0,059	0,045
1300	0,295	0,172	0,178	0,104	—	—	—	—
1900	—	—	0,259	0,104	—	—	—	—
2000	—	—	—	—	0,149	0,057	0,112	0,044

2. Ammoniak.

p mm	Bei 0° C G	Bei 0° C G'	Bei 20° C G	Bei 20° C G'	Bei 40° C G	Bei 40° C G'	Bei 100° C G	Bei 100° C G'
20	0,082	3,113	—	—	—	—	—	—
40	0,148	2,820	—	—	—	—	—	—
60	0,199	2,522	0,119	1,518	—	—	—	—
100	0,280	2,127	0,158	1,200	0,064	0,490	—	—
200	0,421	1,598	0,232	0,881	0,120	0,455	—	—
400	0,606	1,152	0,353	0,670	0,211	0,402	—	—
760	0,899	0,899	0,518	0,518	0,338	0,338	0,074	0,074
1000	1,126	0,855	0,613	0,466	0,404	0,307	0,096	0,073
1200	1,336	0,846	0,685	0,433	0,445	0,282	0,115	0,073
1400	1,549	0,841	0,761	0,413	0,479	0,260	0,135	0,073

Die Abweichung vom HENRYschen Gesetz ist um so größer, je stärker sich G' in derselben Vertikalreihe ändert. Aus der Tabelle für schweflige Säure geht hervor, daß bei 7° die Änderung von G' bedeutend ist, nämlich von 0,253 bis 0,172; mit wachsender Temperatur wird diese Änderung aber geringer und bei 50 ist sie fast null; d. h. bei 50° befolgt die Absorption der schwefligen Säure in Wasser fast vollkommen das HENRYsche Gesetz. Gleichzeitig ist zu beachten, daß die Absorption mit wachsender Temperatur sehr bedeutend abnimmt; vergleicht man bei 760 mm die verschiedenen Werte von G, so ergibt sich, daß die absorbierte Menge bei 50° nur $^1/_4$ von derjenigen bei 7° ist. — Ähnliche Resultate findet man bei der Absorption von Ammoniak durch Wasser; obschon bei 0° die Abweichung vom HENRYschen Gesetz sehr groß ist, wird dieses Gesetz bei 100° fast genau befolgt. Eine nähere Vergleichung der Ergebnisse zeigt, daß nicht die geringere Absorption in hoher Temperatur die Ursache sein kann dafür, daß in hoher Temperatur das HENRYsche Gesetz Gültigkeit erhält. Denn bei 7° wird die schweflige Säure für 30 mm Druck in geringerer Menge absorbiert, als bei 50° für den Druck von 200 mm; trotzdem zeigt sich im ersten Falle eine deutliche Abweichung vom HENRYschen Gesetz, im zweiten Falle dagegen nicht. Die schweflige Säure kann auch bei 50° ver-

flüssigt werden, da die kritische Temperatur bei $+155^0$ liegt; die Auffassung, daß bei höherer Temperatur das HENRYsche Gesetz deshalb Gültigkeit habe, weil hier eine Kondensation nicht mehr stattfinden könne, ist deshalb nicht zutreffend.[1]

Das Gesamtresultat der vorstehenden Beobachtungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß das HENRYsche Gesetz gültig ist, wenn die Absorption nicht stark ist und der Druck nur wenig variiert; tritt eine Abweichung vom HENRYschen Gesetz ein, so zeigt dieselbe sich darin, daß die bei konstanter Temperatur absorbierte Gasmenge mit wachsendem Drucke kleiner wird, als sie nach dem Gesetz sein sollte. Endlich hat sich ergeben, daß mit wachsender Temperatur die Abweichung vom HENRYschen Gesetz abnimmt.

Treten chemische Einwirkungen zwischen der Flüssigkeit und dem Gase auf, so wird die Abweichung vom HENRYschen Gesetz, wie zu erwarten ist, noch viel bedeutender. Im folgenden sind einige Versuche mitgeteilt, die von ROSCOE und DITTMAR[2] über die Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser angestellt sind. Die Versuche beziehen sich auf 0^0; P bedeutet den Druck in cm Quecksilber, G die von 1 g Wasser aufgenommene Gasmenge in Gramm:

P	6	10	20	40	60	80	100	120
G	0,613	0,657	0,707	0,763	0,800	0,831	0,856	0,882
G/P	0,102	0,0657	0,0353	0,0191	0,0133	0,0104	0,00856	0,00735

Hier nimmt G/P auf weniger als den zehnten Teil ab, wenn der Druck von 6—120 cm wächst.

5. Abhängigkeit von der Temperatur. Resultate über die Absorptionskoeffizienten, die aus Beobachtungen gewonnen sind, die nahe bei dem Drucke von 76 cm Quecksilber angestellt sind. Bei diesen Beobachtungen kann man das HENRYsche Gesetz als gültig voraussetzen. BUNSEN hat eine große Anzahl von Absorptionskoeffizienten bestimmt, die in der folgenden Tabelle für zwei Temperaturen mitgeteilt sind; die absorbierenden Flüssigkeiten waren Wasser und Alkohol.

Absorptionskoeffizienten nach BUNSEN.

Temp.		Wasser	Alkohol	Temp.		Wasser	Alkohol
0°	Stickstoff	0,02035	0,12634	0°	Grubengas	0,05449	0,52259
10		0,01607	0,12276	10		0,04372	0,49535
20		0,01403	0,12038	20		0,03499	0,47096
0°	Wasserstoff . . .	0,01930	0,06925	0°	Äthylen	0,2563	3,5950
10		0,01930	0,06786	10		0,1837	3,0859
20		0,01930	0,06668	20		0,1488	2,7131
0°	Sauerstoff	0,04114	0,28397	0°	Schwefelwasserstoff .	4,3706	17,891
10		0,03250	0,28397	10		3,5858	11,992
20		0,02838	0,28397	20		2,9058	7,415
0°	Kohlensäure . . .	1,7967	4,3295	0°	Schweflige Säure .	—	328,62
10		1,1847	3,5140	10		—	190,31
20		0,9014	2,9465	20		—	114,48
0°	Kohlenoxyd . . .	0,03287	0,20443	0°	Ammoniak[3] . . .	1049,6	—
10		0,02675	0,20443	10		812,8	—
20		0,02312	0,20443	20		654,0	—
0°	Stickoxydul . . .	1,3052	4,1780	0°	Luft	0,02471	—
10		0,9196	3,5408	10		0,01953	—
20		0,6700	3,0253	20		0,01704	—

[1] Vgl. E. WIEDEMANN, LADENBURGS Handwörterbuch der Chemie **1.** 3. 1882. — [2] H. E. ROSCOE u. W. DITTMAR, LIEB. Ann. **92.** 427. 1859. — [3] Nach Versuchen von ROSCOE und DITTMAR, l. c.

Bunsen hat die Absorptionskoeffizienten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch Formeln von der Gestalt

$$\beta_t = \beta_0 - b \cdot t + c t^2$$

dargestellt, die man auch so schreiben kann:

$$\beta_t = \beta_0 \left(1 - \frac{b}{\beta_0} t + \frac{c}{\beta_0} t^2\right) \, .$$

Wir begnügen uns damit, im folgenden für einige Gase bei der Absorption durch Wasser die Koeffizienten mitzuteilen:

	β_0	b	c	$\frac{b}{\beta_0}$	$\frac{c}{\beta_0}$
Luft	0,02471	0,000654	0,0000135	0,02649	0,000548
Stickstoff	0,02035	0,000539	0,0000112	0,02648	0,000548
Sauerstoff	0,04114	0,001089	0,0000226	0,02648	0,000548
Kohlensäure . . .	1,7967	0,077610	0,0016424	0,04320	0,000914
Schweflige Säure .	79,789	2,607700	0,0293490	0,03268	0,000367

Während die Werte β_0 und b für die verschiedenen Gase sehr verschieden sind, zeigen die Werte von b/β_0 viel kleinere Unterschiede, worauf E. Wiedemann[1] aufmerksam gemacht hat; während nämlich β_0 von 0,02 auf 79,79 — also auf etwa das 4000fache — steigt, bewegen sich die Werte von b/β_0 nur zwischen 0,026 und 0,043. Sieht man von c/β_0 ab, so geben die Werte von b/β_0 an, ein wie großer Bruchteil des bei 0^0 absorbierten Gases bei einer Temperatursteigerung um 1^0 entweicht; aus dem Obigen folgt also, daß dieser Bruchteil für die untersuchten Gase innerhalb enger Grenzen variiert.[2]

Bohr[3] hat die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten von der Temperatur durch eine Gleichung von der Form

$$\beta_T = \frac{K}{T - n}$$

dargestellt, wo T die absolute Temperatur, K und n Konstante bezeichnen. Bestimmt man aus dieser Gleichung den Bruchteil des Gases, der bei der Temperatursteigerung von T auf $(T + 1)$ entweicht, so findet man

$$\frac{\beta_T - \beta_{T+1}}{\beta_T} = \frac{1}{T + 1 - n} \, .$$

Wenn die von E. Wiedemann abgeleitete Beziehung gelten soll, so darf $T + 1 - n$ für die verschiedenen Gase nur wenig variieren. Bei den von Bohr untersuchten Gasen liegt n zwischen 155 und 251, wenn die Absorption durch Wasser erfolgt; die Variation von $(T + 1 - n)$ ist deshalb für die verschiedenen Gase bei $T = 273$ von ähnlicher Größe, wie bei der Wiedemannschen Beziehung für b/β_0.

Aus der mitgeteilten Tabelle der Bunsenschen Absorptionskoeffizienten ersieht man, daß die Absorptionskoeffizienten von Wasserstoff in Wasser und von Sauerstoff in Alkohol unabhängig von der Temperatur gefunden wurden. Es ist dieses Resultat wenig wahrscheinlich und durch sorgfältige Versuche von W. Timofejew[4] nicht bestätigt worden. Dieser Forscher fand, daß auch hier diese Absorptionskoeffizienten mit wachsender Temperatur abnehmen. Es ergab sich:

[1] E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. 349. 1882. — [2] Auch die übrigen untersuchten Gase, deren Koeffizienten in der obigen Tabelle nicht mitgeteilt sind, verhalten sich ähnlich. — [3] C. Bohr, Wied. Ann. 62. 644. 1897. — [4] W. Timofejew, Ztschr. f. phys. Chem. 6. 141. 1890.

Temp.	Absorptionskoeffizient von Wasserstoff in Wasser	Absorptionskoeffizient von Sauerstoff in Alkohol (99,7 %)
0°	0,02153	0,23370
10	0,01978	0,22656
20	0,01837	0,22007

Berechnet man aus den Werten für 0° und 10° die Änderung des Absorptionskoeffizienten für 1° als Bruchteil des Wertes bei 0°, so ergeben sich für

Wasserstoff in Wasser	Sauerstoff in Alkohol
0,0081	0,0036

Der Wert 0,0081 für Wasserstoff in Wasser ist bedeutend kleiner als die oben mitgeteilten Werte von b/β_0 bei den anderen Gasen, so daß also der Wasserstoff die kleinste prozentische Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur bei der Absorption durch Wasser zeigt.

Von L. W. Winkler[1] ist auf empirischem Wege ein Zusammenhang nachgewiesen zwischen der Änderung des Absorptionskoeffizienten der Gase in Wasser mit der Temperatur und der entsprechenden Änderung der inneren Reibung des Wassers. Bezeichnet man die Absorptionskoeffizienten eines Gases in Wasser bei den Temperaturen 0° und t^0 mit β_0 und β_t und ebenso die Koeffizienten der inneren Reibung des Wassers mit μ_0 und μ_t, so ist nach Winkler

$$(1) \qquad \beta_0 - \beta_t = (\mu_0 - \mu_t) \cdot \frac{\beta_0}{\mu_0} \cdot C \quad ,$$

wo C eine Konstante ist, die nur von der Natur des Gases abhängt. In der folgenden Tabelle sind die Werte von C zusammengestellt, die sich für die Temperaturintervalle von 0° bis 60° bei den verschiedenen Gasen ergeben.

Temperatur-intervall	H_2	N_2	CO	NO	O_2
0—10	0,887	0,783	0,764	0,848	0,888
0—20	50	84	86	27	94
0—30	79	79	90	80	44
0—40	71	84	87	29	85
0—50	67	84	98	86	36
0—60	49	78	98	21	24
Mittelwerte von C	0,359	0,781	0,785	0,831	0,834
K	3,51	3,90	3,87	3,74	3,81

Die Werte in derselben Vertikalreihe, die nach der Winklerschen Relation konstant sein sollen, schwanken nur wenig. Die Größe C hängt nur von der Natur des Gases ab und soll nach Winkler durch die Gleichung

$$C = \frac{\sqrt[3]{m}}{K}$$

bestimmt sein, in der m das Molekulargewicht des Gases darstellt und K mit der Zahl der Atome im Molekül variiert und zwar in den Grenzen von 4,5 für ein Molekül mit 1 Atom bis zu 2,5 für ein Molekül mit 10 oder mehr Atomen.

[1] L. W. Winkler, Ztschr. f. phys. Chem. 55. 355. 1906; vgl. auch ibid. 9. 171. 1892 und 10. 144. 1892.

Die einzelnen Werte sind von WINKLER aus den Beobachtungen auf graphischem Wege gefunden und ergaben:

Zahl der Atome im Molekül	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 oder mehr
Werte von K	4,5	3,8	3,2	2,9	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6	2,5

Im folgenden sind die Werte von K angegeben, die nach der Formel

$$K = \frac{\sqrt[3]{m}}{C} \tag{2}$$

aus den Beobachtungen berechnet sind und zwar für Gase, deren Atomzahl zwischen 1 (Argon) und 9 (Propylen) liegt; neben diesen Werten von K stehen die Werte, die auf graphischem Wege aus der Atomzahl ermittelt sind.

Gas bezw. Dampf	K berechnet nach Gleichung (2)	K berechnet aus der Atomzahl	Zahl der Atome im Molekül
A	4,29	4,5	1
H_2	3,55	3,8	2
N_2	3,90	3,8	2
CO	3,87	3,8	2
NO	3,74	3,8	2
O_2	3,81	3,8	2
H_2S	3,17	3,2	3
COS	2,95	3,2	3
N_2O	3,10	3,2	3
CO_2	3,10	3,2	3
CS_2	2,97	3,2	3
C_2H_2	3,2	2,9	4
$CHCl_3$	2,92	2,7	5
C_2H_4	2,90	2,7	6
C_3H_6	2,75	2,6	9

Für Gase mit gleicher Molekülzahl muß sich der gleiche Wert von K ergeben, wenn man ihn nach der Formel (2) berechnet. Für die zweiatomigen Gase ist dies nahezu der Fall, wie die zweite Vertikalreihe der vorstehenden Tabelle zeigt; nur der Wasserstoff zeigt einen kleineren Wert, wobei aber zu erwähnen ist, daß die Absorptionskoeffizienten des Wasserstoffs mit der Temperatur nur langsam abnehmen, so daß kleine Versuchsfehler sich stark geltend machen. Auch die fünf dreiatomigen Gase der vorstehenden Tabelle zeigen eine genügende Übereinstimmung in den Werten von K.

Wie schon erwähnt, ist die von WINKLER aufgestellte Beziehung auf empirischem Wege abgeleitet; es wird zu untersuchen sein, ob sich die Beziehung auch bewährt, wenn nicht Wasser, sondern andere Flüssigkeiten als Absorptionsmittel verwendet werden.

6. Gehalt des Wassers an Sauerstoff und Stickstoff. Da der Absorptionskoeffizient des Sauerstoffs größer als derjenige des Stickstoffs in Wasser ist, so ist das Volumenverhältnis dieser beiden Gase im Wasser, das mit Luft gesättigt ist, ein anderes als in der Atmosphäre. Bezeichnet man den Druckanteil des Sauerstoffs in der Atmosphäre mit p_1, des Stickstoffs mit p_2, ferner die Absorptionskoeffizienten entsprechend mit β_1 und β_2, so ist der Quotient der absorbierten Volumina

$$\frac{p_1 \cdot \beta_1}{p_2 \cdot \beta_2}\,.$$

Da für Sauerstoff $p_1 = 0{,}21 \cdot 76$; $\beta_1 = 0{,}04114$; für Stickstoff $p_2 = 0{,}79 \cdot 76$; $\beta_2 = 0{,}02035$ [1], so ist der obige Quotient

$$\frac{\text{Volumen Sauerstoff}}{\text{Volumen Stickstoff}} = \frac{0{,}0086}{0{,}0161} = \frac{35}{65} .$$

Der Sauerstoffgehalt des Wassers ist also um 14% größer als derjenige der Luft.

7. Absorption durch Lösungen. Bei den wässerigen Salzlösungen, die zur Absorption von Gasen dienen sollen, sind zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich, ob eine chemische Einwirkung zwischen Gas und Lösung eintritt oder nicht. Nur wenn chemische Einwirkungen fehlen, bestätigt sich das HENRYsche Gesetz. Der Absorptionskoeffizient ist in einer Salzlösung kleiner als in reinem Wasser, und zwar um so kleiner je konzentrierter die Lösung ist. Bestimmt man die Verminderung des Absorptionskoeffizienten durch den Einfluß des Salzes, so ist diese Verminderung nur annähernd proportional der Konzentration. Von den zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiete sollen im folgenden nur einige mitgeteilt werden. GEFFCKEN [2] verwendet den von OSTWALD eingeführten Begriff der Löslichkeit λ, der, wie oben angegeben, mit dem BUNSENschen Absorptionskoeffizienten β in der Beziehnng

$$\lambda = \beta(1 + \alpha t)$$

steht, wo α den thermischen Ausdehnungskoeffizient des Gases darstellt. Bezeichnet man mit λ_0 die Löslichkeit des Gases in dem reinen Lösungsmittel (im vorliegenden Falle Wasser) und mit λ_m die Löslichkeit in einer Lösung, die m Grammäquivalente der gelösten Substanz in 1 Liter Lösung enthält, so stellt $\lambda_0 - \lambda_m$ die Löslichkeitserniedrigung dar. GEFFCKEN bezeichnet die Größe

$$\frac{\lambda_0 - \lambda_m}{\lambda_0}$$

als relative Löslichkeitserniedrigung, sowie

$$\frac{\lambda_0 - \lambda_m}{m \cdot \lambda_0}$$

als relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung.

Im folgenden sind die entsprechenden Werte für die Löslichkeit von Sauerstoff in wässerigen Lösungen von Chlornatrium angegeben und zwar für die Temperaturen 15° und 25°.

Löslichkeit von Sauerstoff in NaCl-Lösungen.

m (NaCl)	bei 15°			bei 25°		
	λ_m	$\lambda_0 - \lambda_m$	$\frac{\lambda_0 - \lambda_m}{m \cdot \lambda_0}$	λ_m	$\lambda_0 - \lambda_m$	$\frac{\lambda_0 - \lambda_m}{m \cdot \lambda_0}$
0,0	0,0363	—	—	0,0308	—	—
0,5	0,0308	0,0055	0,303	0,0262	0,0046	0,300
1,0	0,0260	0,0103	0,284	0,0223	0,0085	0,276
2,0	0,0182	0,0181	0,247	0,0158	0,0150	0,243

Aus dieser Tabelle ergeben sich die nachstehenden Folgerungen, die auch für andere Salzlösungen und für andere Gase gelten:

[1] Die Absorptionskoeffizienten beziehen sich auf 0°. — [2] G. GEFFCKEN, Ztschr. f. phys. Chem. 49. 257. 1904.

1. Die Löslichkeit λ_m nimmt mit wachsendem Salzgehalt m ab; daraus folgt, daß die Löslichkeitserniedrigung $\lambda_0 - \lambda_m$ mit wachsendem m zunimmt.

2. Die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung $(\lambda_0 - \lambda_m)/m \cdot \lambda_0$ nimmt mit wachsendem m ab; daraus folgt, daß die Löslichkeitserniedrigung langsamer als m wächst.

3. Die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung nimmt mit wachsender Temperatur ab.

Um den Einfluß der verschiedenen Gase zu zeigen, sind die folgenden Zahlen mitgeteilt, die sich ebenfalls auf NaCl-Lösungen beziehen. Die Temperatur ist 25°.

Gase[1]	Gehalt $m = 0,5$	Gehalt $m = 1$	Gehalt $m = 2$
		$\frac{\lambda_0 - \lambda_m}{m \cdot \lambda_0}$	
N_2	0,489	0,412	0,328
O_2	0,300	0,276	0,243
H_2	0,268	0,209	

Die folgende Tabelle gibt die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung von Wasserstoff in wässerigen Lösungen verschiedener Salze bei 15° nach Steiner.[2]

Salze	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$
		$\frac{\lambda_0 - \lambda_m}{m \cdot \lambda_0}$		
LiCl	0,164	0,148	0,135	0,124
KNO_3	0,190	0,161	0,143	—
KCl	0,202	0,177	0,157	0,141
$NaNO_3$	0,205	0,181	0,159	0,143
$\frac{1}{2}(CaCl_2)$	0,207	0,182	0,163	0,147
NaCl	0,215	0,196	0,177	0,157
$\frac{1}{2}(MgSO_4)$	0,229	0,202	0,181	0,162
$\frac{1}{2}(ZnSO_4)$	0,232	0,204	0,182	0,161
$\frac{1}{2}(Na_2SO_4)$	0,272	0,236	0,208	—
$\frac{1}{2}(K_2CO_3)$	0,289	0,243	0,209	0,188
$\frac{1}{2}(Na_2CO_3)$	0,288	0,243	0,210	—
Zucker	0,320	0,305	—	—

Die Reihenfolge der Salze bleibt dieselbe, wenn an Stelle von Wasserstoff ein anderes Gas tritt, und dessen Löslichkeit für die verschiedenen Lösungen bestimmt wird. Am wenigsten erniedrigen die Löslichkeit die Nitrate (z. B. KNO_3 weniger als KCl), dann folgen die Jodide, Bromide, Chloride; am stärksten wirken die Sulfate [z. B. $\frac{1}{2}(Na_2SO_4)$ stärker als NaCl]. Vergleicht man die Kationen, so erhält man die Reihenfolge NH_4, Cs, Li, Rb, K, Na, so daß Na den stärksten Einfluß hat.

Die Zuckerlösung, die am Ende der Tabelle angegeben ist, zeigt eine bedeutend kleinere Änderung von $(\lambda_0 - \lambda_m)/m \cdot \lambda_0$ mit wachsendem m, als die Salzlösungen.

Die Säurelösungen verhalten sich ähnlich wie die Salzlösungen; wir gehen hierauf nicht näher ein.

---

[1] Die Werte für die Gase N_2 und H_2 rühren von L. Braun (Ztschr. f. phys. Chem. **33**. 721. 900). — [2] P. Steiner, Wied. Ann. **52**. 295. 1894. Steiner hat die Äquivalentdepression $\varphi = (0,01883 - \beta)/m$ angegeben, wo 0,01883 den Absorptionskoeffizienten des Wasserstoffs in reinem Wasser und β den Absorptionskoeffizienten in den verschiedenen Lösungen darstellt; die obigen Zahlen sind aus den φ Werten durch Geffcken berechnet.

8. Änderung des Volumens und des spezifischen Gewichts infolge der Absorption. Durch die Absorption eines Gases wird das Volumen der absorbierenden Flüssigkeit in jedem Falle vergrößert; in vielen Fällen ist diese Volumenvergrößerung der absorbierten Gasmenge proportional, wie dies aus folgenden Versuchen von K. ÅNGSTRÖM[1] hervorgeht, die bei 0^0 ausgeführt wurden und sich auf die Absorption in Wasser beziehen.

Luft			Wasserstoff			Kohlensäure		
G	dV	$\frac{dV}{G}$	G	dV	$\frac{dV}{G}$	G	dV	$\frac{dV}{G}$
101,5	0,154	0,0015	207,1	0,231	0.00111	992,3	1,215	0,00123
203,2	0,308	0,0015	485,0	0,499	0,00103	1382,3	1,800	0,00130
304,8	0,443	0,0014	701,6	0,730	0,00104			
598,0	0,886	0,0015						
896,6	1,276	0,0014						

Es bedeutet hier G das absorbierte Volumen (reduziert auf 76 cm Quecksilber) in cmm, dV die Volumenvergrößerung. Man sieht aus den Zahlen, daß dV/G für dasselbe Gas sehr nahe unabhängig von G ist, d. h. daß die Volumenzunahme proportional der absorbierten Gasmenge ist. Es war dies früher schon durch MACKENZIE und NICHOLS[2] für Kohlensäure und durch NICHOLS und WHEELER[3] für Ammoniak aus Beobachtungen, deren Übersichtlichkeit mangelhaft erscheint, abgeleitet.

Die Größe $dV/G = \delta$ gibt die Volumenvergrößerung der Volumeneinheit diese Flüssigkeit an, wenn die Flüssigkeit ein ihr gleiches Volumen Gas absorbiert; Größe δ wird von ÅNGSTRÖM Absorptionsdilatationskoeffizient genannt. Das Volumen $1 + \delta$, das die Flüssigkeit nach der Absorption aufweist, kann man so verteilen, daß die Flüssigkeit das Volumen 1, das Gas das Volumen δ hat. Da das Gas vor der Absorption das Volumen 1 einnahm, so ist durch die Absorption das Volumen 1 zu dem Volumen δ verdichtet, oder auch das Volumen $1/\delta$ zu dem Volumen 1. Würden die Gase dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz bis zu den höchsten Drucken folgen, so würde zur Kompression eines Gases vom Volumen 1 und dem Drucke von 1 Atmosphäre zu dem Volumen δ der Druck von $1/\delta$ Atmosphären erforderlich sein. Infolge der Abweichung der Gase vom BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz sind aber viel größere Drucke nötig. ÅNGSTRÖM hat dieselben aus den Beobachtungen NATTERERs berechnet und folgende Werte gefunden:

	$\frac{1}{\delta}$	Druck[1] in Atmosphären	Vol. entsprechend[1] dem Druck von 2500 Atm.
Stickstoff . . .	688	2520	680
Luft	714	2630	705
Wasserstoff . .	943	2260	976

Die Kompression, die durch die Absorption herbeigeführt wird, ist also sehr bedeutend und entspricht einem Drucke von etwa 2500 Atm.[4] In der letzten Vertikalreihe steht das Volumen, welches durch den Druck von 2500 Atm. auf

[1] K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **15**. 297. 1882. — [2] J. J. MACKENZIE u. E. L. NICHOLS, WIED. Ann. **3**. 138. 1878. — [3] E. L. NICHOLS u. A. W. WHEELER, Phil. Mag. (5) **11**. 113. 1881. — [4] ÅNGSTRÖM hat auch die Gase Kohlenoxyd und Sauerstoff in die Reihe mitaufgenommen, indem er die NATTERERschen Tabellen für höhere Drucke extrapoliert hat; es wird hierdurch aber eine schwer zu schätzende Unsicherheit eingeführt. — W. OSTWALD (Allgem. Chem. 2. Aufl. p. 364) hat darauf aufmerksam gemacht, daß das Volumen des absorbierten Gases fast auf das Volumen der Moleküle selbst reduziert ist.

das Volumen 1 komprimiert wird; dasselbe ist von ÅNGSTRÖM aus den Beobachtungen NATTERERS berechnet. Die Zahlen wachsen vom Stickstoff zum Wasserstoff, ebenso wie entsprechende Zahlen für $1/\delta$. Darf man das Resultat verallgemeinern, so würde folgen, daß mit zunehmender Kompressibilität auch $1/\delta$ zunimmt, also δ abnimmt.

ÅNGSTRÖM[1] hat in einer späteren Arbeit die Volumenänderungen untersucht, die durch die Absorption derselben Gase in verschiedenen Lösungsmitteln entstehen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht; in derselben gibt δ den früher definierten Absorptionsdilatationskoeffizienten an.

	Kohlensäure δ_1	Luft δ_2	Wasserstoff δ_3	$\frac{\delta_1}{\delta_3}$	$\frac{\delta_2}{\delta_3}$
Chloroform	0,00188	0,00205	0,00160	1,18	1,28
Nitrobenzol	168	—	—	—	—
Wasser	130	143	106	1,23	1,35
Benzol	200	216	170	1,18	1,27
Methylalkohol	184	201	157	1,17	1,28
Äthylalkohol	185	203	152	1,22	1,34
Äther	200	240	184	1,09	1,30

Aus den Zahlen geht hervor, daß für dieselbe Flüssigkeit $\delta_3 < \delta_1 < \delta_2$ ist, d. h. daß von den drei Gasen durch Wasserstoff die kleinste, durch Luft die größte Volumenvermehrung herbeigeführt wird. Die Verhältniszahlen δ_1/δ_3 und δ_2/δ_3 ändern sich beim Übergang von einer Flüssigkeit zu anderen nur wenig; nur beim Äther ist δ_1/δ_3 bedeutend kleiner als alle anderen Zahlen; ob hier Beobachtungsfehler vorliegen oder andere Gründe die Abweichung verursachen, ist noch nicht entschieden.

BLÜMCKE[2] hat die Volumenänderungen bestimmt, die Wasser und Alkohol durch die Absorption von Kohlensäure erfahren, wenn man zu hohen Drucken übergeht; auch hier zeigte sich, daß die Volumenzunahme proportional der aufgenommenen Gasmenge war. Beim Wasser wurden die Versuche bis zu dem Drucke von 55 Atmosphären fortgesetzt; die Volumeneinheit Wasser hatte hier bei einer Temperatur von 19° 28 Volume Kohlensäure (bei 0° und 1 Atmosphäre gemessen) aufgenommen. Die Volumenzunahme des Alkohols infolge Absorption von Kohlensäure war bei der stärksten Absorption, wenn mehr als 400 Volume Kohlensäure aufgenommen waren, bedeutender, als nach dem Proportionalitätsgesetz berechnet wurde.

Obwohl durch die Absorption des Gases immer eine Volumenvermehrung der Flüssigkeit eintritt, kann das spezifische Gewicht der Flüssigkeit nach der Absorption sowohl größer als auch kleiner sein, als dasselbe vor der Absorption war.

Bezeichnet man mit

s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit vor der Absorption,

s_1 „ „ „ „ „ nach „ „

ist δ der Absorptionsdilatationskoeffizient, σ das Gewicht der Volumeneinheit Gas bei 0° und 76 cm Druck, das absorbiert ist, so hat man

$$s + \sigma = s_1 (1 + \delta) \quad ,$$

daher

$$s_1 - s = \sigma - \delta \cdot s_1$$

oder, da δ immer sehr klein ist, kann man $\delta s_1 = \delta s$ setzen, so daß

$$s_1 - s = \sigma - \delta s$$

wird.

[1] K. ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. **33**. 223. 1888. — [2] A. BLÜMCKE, WIED. Ann. **23**. 404. 1884; **30**. 243. 1887.

Die folgende Tabelle, welche die einzelnen Größen bei 0^0 angibt, rührt von ÅNGSTRÖM her; s_1 ist nach der letzten Formel berechnet.

	s gasfrei	s_1 nach Absorpt. v. Kohlensäure	$s_1 - s$	s_2 nach Absorpt. v. Luft	$s_2 - s$	s_3 nach Absorpt. v. Wasserstoff	$s_3 - s$
Chloroform . .	1,51706	1,51618	− 0,00088	1,51524	− 0,00182	1,51472	− 0,00234
Nitrobenzol . .	1,22283	1,22275	− 0,00008	—	—	—	—
Wasser . . .	0,99987	1,00054	+ 0,00067	0,99973	− 0,00014	0,99890	− 0,00097
Benzol . . .	0,90008	0,90025	+ 0,00017	0,89943	− 0,00065	0,89864	− 0,00144
Methylalkohol .	0,81002	0,81050	+ 0,00048	0,80968	− 0,00034	0,80884	− 0,00118
Äthylalkohol .	0,80715	0,80763	+ 0,00048	0,80680	− 0,00035	0,80601	− 0,00114
Äther	0,73631	0,73681	+ 0,00050	0,73583	− 0,00048	0,73505	− 0,00126

Das spezifische Gewicht nach der Absorption ist kleiner als jenes vor der Absorption bei allen Flüssigkeiten, wenn Luft oder Wasserstoff absorbiert ist, weil hier σ immer kleiner als $\delta \cdot s$ ist. Bei der Absorption von Kohlensäure gilt für die spezifisch schweren Flüssigkeiten das gleiche; die übrigen Flüssigkeiten inkl. Wasser zeigen einen positiven Wert von $s_1 - s$.

Die obigen Werte gelten für den Fall, daß die Volumeneinheit Flüssigkeit die Volumeneinheit des Gases absorbiert hat. Nach BUNSEN ist der Absorptionskoeffizient der Luft in Wasser bei 0^0 0,0247. Das spezifische Gewicht des mit Luft unter dem Drucke von 1 Atmosphäre gesättigten Wassers ist also nur um $0{,}00014 \cdot 0{,}0247 = 0{,}0000035$ kleiner als luftfreies Wasser, so daß diese Änderung fast immer ohne Belang ist.

9. Theoretisches. Wenn eine Flüssigkeit mit einem Gase in Berührung ist, so wird die Oberfläche der Flüssigkeit von den Gasmolekeln getroffen, dieselben dringen in die Flüssigkeit ein und werden dort durch Anziehungskräfte, die zwischen den Molekülen der Flüssigkeit und des Gases auftreten, teilweise in der Flüssigkeit festgehalten. Ist die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt, so hat sich ein Gleichgewichtszustand hergestellt, der dadurch charakterisiert ist, daß in der gleichen Zeit ebensoviel Gasmoleküle in die Flüssigkeit eindringen, als aus derselben infolge ihrer Bewegungsenergie wieder austreten.

Ist N die Zahl der Gasmoleküle pro Volumeneinheit oberhalb der Flüssigkeit, x die Zahl der absorbierten Moleküle pro Volumeneinheit Flüssigkeit zu irgend einer Zeit t, so wird die Zahl der in die Flüssigkeit pro Zeiteinheit eindringenden Moleküle proportional mit N, also gleich aN sein, die Zahl der aus der Flüssigkeit austretenden Moleküle proportional mit x, also gleich bx sein, wo a und b Konstante sind. Solange die Flüssigkeit noch nicht gesättigt ist, ist $aN > bx$; ist aber die Flüssigkeit gesättigt — in diesem Falle sei $x = N_1$ —, so wird

$$aN = b \cdot N_1 \qquad \text{oder} \qquad \frac{N_1}{N} = \frac{a}{b} \quad .$$

Das Verhältnis N_1/N gibt das Verhältnis der Konzentrationen des Gases in der Flüssigkeit und oberhalb derselben; dieses Verhältnis ist nach dem HENRYschen Gesetz (vgl. 3) konstant und diese Konstanz ergibt sich aus der obigen Ableitung.

Ändert sich die Temperatur, so ändert sich auch das Verhältnis N_1/N und zwar wird, wie die Beobachtungen zeigen, mit wachsender Temperatur das Verhältnis kleiner. Es beruht dies darauf, daß mit wachsender Temperatur die Gasmoleküle weniger stark von der Flüssigkeit festgehalten werden. Wenn deshalb in der Volumeneinheit Flüssigkeit jetzt ebenso wie oben x Gasmoleküle enthalten sind, so werden pro Zeiteinheit xb' Moleküle austreten, wo $b' > b$ ist.

Die Zahl der Moleküle N_1', die bei der höheren Temperatur die Volumeneinheit der Flüssigkeit sättigen, wird deshalb

$$N_1' = N \cdot \frac{a}{b'} < N \frac{a}{b} = N_1 \quad .$$

Da $N_1' < N_1$, so wird die Sättigung bei höherer Temperatur schon bei geringerer Konzentration eintreten.

Der Wert N_1/N gibt die Löslichkeit λ an; bezeichnet man dieselbe bei 0^0 und t^0 mit λ_0 bezw. λ_t, so ist, wie eben gezeigt, $\lambda_t < \lambda_0$.

Der Zusammenhang mit dem Absorptionskoeffizienten β ist (vgl. 3) folgender:

$$\lambda_0 = \beta_0 \quad ; \qquad \lambda_t = \beta_t (1 + \alpha t) \quad ,$$

daher

$$\frac{\beta_t}{\beta_0} = \frac{\lambda_t}{\lambda_0} \cdot \frac{1}{(1 + \alpha t)} \quad .$$

Die Abnahme von β mit wachsender Temperatur ist also stärker als dem Koeffizienten $\alpha = 0{,}00367$ entspricht, was auch tatsächlich zutrifft.

Faßt man das Obige zusammen, so ergibt sich, daß sich das HENRYsche Gesetz theoretisch erklären und daß sich die starke Abnahme der Absorption mit der Temperatur verstehen läßt; die Größe dieser Abnahme kann jedoch nicht aus den Gasgesetzen abgeleitet werden.[1]

Über die Wärmewirkungen, die bei der Absprption auftreten, vgl. den Schluß des Artikels.

II. Absorption (Adsorption) der Gase durch feste Körper.

10. Bringt man einen festen Körper, der in Berührung mit einem Gase gewesen ist, in einen luftleeren Raum, so gibt der Körper Gas ab und zwar um so mehr, je weiter der Körper erwärmt wird. Hieraus geht hervor, daß der Körper in Berührung mit dem Gase von diesem aufgenommen hatte. Dieses Gas hatte sich auf den Oberflächenteilen des Körpers außen und innen, (in den Poren), verdichtet und wurde von dem Körper durch Erwärmung und Druckverminderung abgegeben. Auch nichtporöse Körper, also solche mit glatter Oberfläche, z. B. Glas, verdichten von der umgebenden Gasatmosphäre an ihrer Oberfläche; nur ist hier bei gleichem äußeren Volumen die wirksame Oberfläche, weil die Poren fehlen, viel geringer. Da in den angegebenen Fällen nur die freie Oberfläche des Körpers, nicht aber die molekularen Zwischenräume Gas aufnehmen, ist der Vorgang ein wesentlich anderer als bei der Absorption der Gase durch Flüssigkeiten; deshalb ist von H. KAYSER[2] nach einem Vorschlag von E. DU BOIS-REYMOND die Erscheinung als Adsorption der Gase bezeichnet worden.

Die Verdichtung der Gase und Dämpfe an der Oberfläche der festen Körper hat zur Folge, daß sich Gasschichten verschiedener Dichtigkeit bilden. Die der Oberfläche unmittelbar anliegende Gasschicht wird die dichteste, dann nimmt die Dichtigkeit mit wachsender Entfernung von der festen Oberfläche rasch ab. Nach G. QUINCKE[3] kann man annehmen, daß die Dichtigkeit der anliegenden Gasschicht gleich der Dichtigkeit des festen Körpers selbst ist. Die Masse der adsorbierten Gasschicht wird deshalb mit der Dichtigkeit des adsorbierenden Körpers wachsen. Im folgenden soll zunächst die Adsorption an Kohle, dann die an glatten Glasoberflächen behandelt werden.

---

[1] Eine vollständige Zusammenstellung der Literatur über die Absorption der Gase in Flüssigkeiten findet man in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER. — [2] H. KAYSER, WIED. Ann. **14**. 451. 1881. — [3] G. QUINCKE, POGG. Ann. **108**. 326. 1859.

11. Adsorption von Holzkohle. Um die Adsorption zu bestimmen, muß man die Holzkohle zuerst im Vakuum ausglühen, damit die von der Kohle festgehaltenen Gase entfernt werden. Die ersten genaueren Versuche rühren von TH. DE SAUSSURE[1] her. Er fand, daß 1 Volumen Buchsbaumkohle bei dem Drucke von 724 mm und bei nahezu 12° folgende Volumina verschiedener Gase adsorbiert. Zur Vergleichung sind die entsprechenden Größen von Meerschaum von Valecas hinzugefügt, die sich auf 730 mm Druck und 15° beziehen.

	Buchsbaumkohle	Meerschaum
Ammoniak	90 Vol.	15 Vol.
Chlorwasserstoff	85 „	
Schweflige Säure	65 „	
Schwefelwasserstoff	55 „	11,7 „
Stickoxydul	40 „	3,75 „
Kohlensäure	35 „	5,26 „
Äthylen	35 „	3,7 „
Kohlenoxyd	9,42 „	1,17 „
Sauerstoff	9,25 „	1,49 „
Stickstoff	7,5 „	1,60 „
Wasserstoff	1,75 „	0,44 „

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß im allgemeinen das adsorbierte Gasvolumen umso größer ist, je leichter das Gas verflüssigt werden kann.

Wie ferner DE SAUSSURE fand, variiert die Adsorption mit dem Durchmesser und der Gestalt der Poren. Schon aus diesem Grunde werden Kohlen verschiedenen Ursprungs eine verschiedene Adsorption zeigen. Im folgenden sind einige Versuche von J. HUNTER[2] angegeben; die adsorbierten Volumina sind auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Kohle von	Adsorbierte Volumina von		
	Ammoniak	Kohlensäure	Cyangas
Kampecheholz	111,3	54,6	87,3
Ebenholz	106,7	47,0	89,6
Gelbholz aus Kuba	89,6	58,0	—
Buchsbaumholz	85,6	31,2	28,8

12. Über die Abhängigkeit der Adsorption vom Drucke des Gases hatte ebenfalls DE SAUSSURE schon die Beobachtung gemacht, daß mit wachsendem Drucke die Adsorption zunimmt, aber nicht proportional dem Drucke, sondern langsamer. Ausgedehnte Versuche sind von P. CHAPPUIS[3] angestellt; dieselben umfassen das Intervall von 1 bis 763 mm und wurden bei 0° ausgeführt. Die im folgenden angegebene Adsorption der Kohle aus Pfaffenhutholz bezieht sich auf Kohlensäure. In der Tabelle, die einen Auszug der CHAPPUISschen Beobachtungen wiedergibt, bezeichnet P den Druck in mm, bei dem Adsorption erfolgt, A die adsorbierte Gasmenge (ausgedrückt in ccm bei 760 mm Druck), die von 15,119 ccm Kohle adsorbiert wurde.

P	A	$\frac{A}{P}$	P	A	$\frac{A}{P}$
1,13	10,50	9,29	39,75	289,63	7,28
2,23	23,18	10,39	77,12	438,24	5,68
4,70	52,72	11,22	165,83	659,17	3,97
9,86	100,57	10,20	335,00	892,76	2,66
20,12	178,16	8,85	763,38	1165,66	1,53

[1] TH. DE SAUSSURE, GILB. Ann. **47.** 113. 1814. — [2] J. HUNTER, Phil. Mag. **25.** 364. 1863. — [3] P. CHAPPUIS, WIED. Ann. **12.** 161. 1881.

Würde das HENRYsche Gesetz auch für die Adsorption der Kohle bestehen, so müßte der Quotient A/P konstant sein. Wie aber die Tabelle zeigt, ist dies nicht annähernd der Fall; bis zu 10 mm Druck schwankt der Quotient um 10, bei größeren Drucken nimmt derselbe mit wachsendem Drucke immer weiter ab; die adsorbierte Menge wächst also viel langsamer als der Druck. Ganz entsprechende Resultate sind auch von H. KAYSER[1] und JOULIN gefunden. Im folgenden sind die Volumina (reduziert auf 0^0 und 760 mm Druck) Kohlensäure angegeben, die von 22,5 g Kohle bei 19^0 unter verschiedenen Drucken adsorbiert waren. Die benutzten Kohlen waren verschiedenen Ursprungs; KAYSER benutzte Buchsbaumkohle, CHAPPUIS Pfaffenhutkohle und JOULIN Erlekohle.

Druck in mm	Adsorbiertes Volumen v der Kohle nach			Quotient aus dem adsorbierten Volumen v und dem zugehörigen Drucke nach		
	KAYSER	CHAPPUIS	JOULIN	KAYSER	CHAPPUIS	JOULIN
100	220	250	280	2,20	2,50	2,80
200	370	450	530	1,85	2,25	2,65
300	470	580	700	1,57	1,93	2,33
400	560	680	790	1,40	1,70	1,97
500	610	760	870	1,22	1,52	1,74
600	660	820	950	1,10	1,37	1,58
700	730	870	1000	1,04	1,24	1,43

Die drei letzten Vertikalreihen zeigen, daß die Quotienten, die beim Bestehen des HENRYschen Gesetzes konstant sein sollten, bis auf etwa die Hälfte abnehmen, wenn der Druck von 100 bis 700 mm steigt.[2]

Von den drei benutzten Kohlenarten hatte die Buchsbaumkohle (KAYSER) die größte Dichtigkeit; dieselbe adsorbiert, wie die obigen Zahlen zeigen, am wenigsten.

Wie groß die wirksame Oberflächenschicht ist, an der die Adsorption bei der Kohle stattfindet, läßt sich nicht angeben[3]; dagegen läßt sich annähernd ermitteln, wie groß das Volumen der Poren im Verhältnis zur wirklichen Kohlensubstanz ist. Aus den beiden spezifischen Gewichten der Kohle, die sich ergeben, wenn man einmal luftleere, das andere Mal lufterfüllte Kohle untersucht, läßt sich ableiten[4], daß in 1 ccm von Buchsbaumkohle höchstens 0,38 ccm von Kohlensubstanz erfüllt ist, während 0,62 ccm von den Poren eingenommen wird.

E. W. R. PFEIFFER[5] hat die Adsorption bis zu höheren Drucken verfolgt, und zwar für die Adsorption von Kohlensäure und Ammoniak. Die Zahlen geben das von 1 ccm Kohlensubstanz (das Volumen der Poren ist abgerechnet) adsorbierte Volumen und zwar unter I das Volumen, bezogen auf den zugehörigen Druck und die zugehörige Temperatur, unter II das auf 0^0 und 760 mm Druck reduzierte Volumen.

Kohlensäure.

Druck in Atm.	I			II		
	12,4°	16,4°	20,4°	12,4°	16,4°	20,4°
2,23	36,42	35,44	34,06	78,43	75,93	71,30
3,57	26,47	25,60	24,87	92,06	87,79	84,36
5,00	20,58	19,92	19,43	101,40	96,77	93,07
6,38	16,73	16,37	15,89	106,76	103,00	98,55
7,22	15,13	14,85	14,61	110,75	106,33	103,06
8,20	13,76	13,30	13,06	114,55	109,66	105,01

[1] H. KAYSER, WIED. Ann. **12**. 526. 1881; **14**. 450. 1881. — [2] Auch von E. W. R. PFEIFFER sind ähnliche Resultate für Erlenkohle gefunden (Diss. Erlangen 1882; Beibl. **8**. 630. 1884). — [3] Vgl. aber später. — [4] H. KAYSER, WIED. Ann. **14**. 450. 1881. — [5] E. W. R. PFEIFFER, Dissert. Erlangen 1882; Beibl. **8**. 630. 1884.

Ammoniak.

Druck in Atm.	I 13,4°	I 17,4°	I 20,4°	II 13,4°	II 17,4°	II 20,4°
2,86	65,00	64,34	64,18	177,07	172,48	169,92
3,57	53,84	53,24	52,95	184,89	180,01	176,90
5,00	40,47	39,97	39,78	199,31	193,26	189,62
6,38	34,15	31,72	31,84	225,05	203,46	200,41

Verfolgt man die Vertikalreihen unter I, so sieht man, daß die Zahlen mit wachsendem Drucke abnehmen, d. h. die nicht reduzierten Volumina, die beim Bestehen des HENRYschen Gesetzes konstant sein müßten, nehmen mit wachsendem Drucke ab. Die Vertikalreihen unter II zeigen mit wachsendem Drucke zunehmende Zahlen, die aber bedeutend langsamer wachsen, als der Druck. Die vorliegenden Versuche bestätigen also die früher unter geringeren Druckänderungen gewonnenen Resultate.

PFEIFFER hat die Dicke der adsorbierten Schicht zu berechnen versucht. Er benutzt dazu eine schätzungsweise Ermittelung der Oberflächengröße, die von G. QUINCKE[1] herrührt. Setzt man voraus, daß die Flächeneinheit von Buchsbaumkohle und Glas unter gleichen Bedingungen (gleiche Temperatur und gleicher Druck) die gleiche Menge schweflige Säure adsorbieren, so läßt sich aus den Zahlen von MAGNUS für Glas und von SAUSSURE für Kohle, die adsorbierende Oberfläche der Kohle berechnen. QUINCKE fand, daß 1 ccm Buchsbaumkohle eine Oberfläche von 220000 qcm hat. Ferner kann man nach QUINCKE annehmen, daß die Dichtigkeit des Gases, welches die feste Oberfläche berührt, gleich der Dichtigkeit des festen Körpers selbst sei. Die Dichtigkeit nimmt mit der Entfernung von der Oberfläche sehr schnell bis zur Dichtigkeit des freien Gases ab.

Es sei s die Dichtigkeit des Gases an der Oberfläche,
„ „ s_1 „ „ „ freien Gases,

so ist die Dichtigkeit σ des Gases in dem Abstand n von der Oberfläche

$$\sigma = s_1 + f(n) \quad ,$$

wo f eine unbekannte Funktion von n ist; nur sind die beiden Grenzwerte bekannt, nämlich

$$f(o) = s - s_1 \quad ; \quad f(h) = o \quad ,$$

wenn h die zu berechnende Dicke der adsorbierten Schicht ist.

Ist ferner O die Oberfläche des adsorbierenden Körpers, so ist die Masse m des adsorbierten Gases

$$m = O\int_0^h f(n)\cdot dn \quad .$$

Um das Integral berechnen zu können, macht PFEIFFER die Annahme, daß $f(n)$ von $n = o$ bis $n = h$ gleichförmig abnehme; dann ist die Berechnung dieselbe, als wenn die ganze Oberfläche O mit einer Schicht von überall gleicher Dichtigkeit, nämlich $(s - s_1)/2$, die die Höhe h hat, bedeckt wäre. Die adsorbierte Masse m ist daher:

$$m = O \cdot h \cdot \frac{s - s_1}{2} \quad .$$

[1] G. QUINCKE, POGG. Ann. **108**. 337. 1859.

Andererseits ist diese Masse aus den Beobachtungen PFEIFFERs bekannt. Ist das adsorbierte Volumen gleich V (dasselbe sei bei dem Drucke und bei der Temperatur, die das Gas besitzt, gemessen), so ist die adsorbierte Masse

$$m = V \cdot s_1 \quad ,$$

wo, wie oben, s_1 die Dichtigkeit des freien Gases bezeichnet.

Aus der Gleichung[1]

$$O \cdot h \cdot \frac{s - s_1}{2} = V \cdot s_1$$

ergibt sich

$$h = \frac{V \cdot s_1}{O \cdot \frac{s - s_1}{2}} \quad .$$

PFEIFFER führt die Rechnung für den Fall des Maximums der adsorbierten Menge durch. Bei der Kohlensäure ist die größte Menge bei 8,2 Atm. Druck und 12,4° beobachtet; es waren hier 13,76 ccm, bezogen auf 12,4° und 8,2 Atm., an 1 ccm Kohlesubstanz adsorbiert. Aus den oben mitgeteilten Zahlen von QUINCKE berechnet PFEIFFER die Oberfläche O der von ihm benutzten Kohle für 1 ccm Kohlensubstanz gleich 570000 qcm; daraus ergibt sich

$$\frac{V}{O} = 24 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \quad .$$

Die Dichtigkeit s der Kohle ist annähernd $= 1,4$; die Dichtigkeit s_1 der Kohlensäure bei 12,4° und 8,2 Atm. Druck ist 0,01539. Mit diesen Werten wird

$$\frac{s_1}{\frac{s - s_1}{2}} = 0,0217 \quad ,$$

und daraus

$$h = \frac{V}{O} \cdot \frac{s_1}{\frac{s - s_1}{2}} = 0,52 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \quad .$$

Die Dicke der adsorbierten Schicht bei 8,2 Atm. Druck und 12,4° ist deshalb nach obiger Rechnung $= 0,52 \cdot 10^{-6}$ cm, während nach der PFEIFFERschen Formel (vgl. Anm. 1) $h = 24 \cdot 10^{-6}$ cm wird.

13. Der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption wurde ebenfalls von DE SAUSSURE qualitativ bereits dahin ermittelt, daß die adsorbierte Menge mit wachsender Temperatur abnimmt. Dieses Resultat ist für Kohle allgemein bestätigt. Im folgenden ist eine Versuchsreihe von P. CHAPPUIS[2] mitgeteilt, die bei dem konstanten Drucke von 472 mm angestellt ist und die absorbierten Kohlensäurevolumina (auf 0° reduziert) angibt

Temperatur	0	14,94	25,05	36,06	44,41	54,63	62,59	70,92°
Adsorbiertes Volumen	1156,59	940,25	800,77	665,31	574,40	477,89	411,97	347,73

[1] PFEIFFER gibt irrtümlich statt der obigen Gleichung die Gleichung:

$$O \cdot h = V$$

an; d. h. er setzt $s_1 = [s - s_1]/2$. Berechnet man nach der PFEIFFERschen Gleichung die Größe $h = V/O$, so wächst h gleichzeitig mit V, wo V das adsorbierte Volumen, bezogen auf den zugehörigen Druck und die zugehörige Temperatur bezeichnet; dieses Volumen nimmt mit wachsendem Drucke stark ab (vgl. p. 1526 u. 1527 bei Kohlensäure und Ammoniak unter I). Die PFEIFFERsche Gleichung hat also die merkwürdige Konsequenz, daß die Dicke der adsorbierten Schicht mit wachsendem Drucke abnimmt. — [2] P. CHAPPUIS, WIED. Ann. **12**. 175. 1881. Vgl. auch H. KAYSER, WIED. Ann. **12**. 526. 1881.

Die adsorbierte Menge nimmt also mit wachsender Temperatur sehr stark ab; bei einer Steigerung von 0^0 auf $70,9^0$ sinkt die adsorbierte Menge auf weniger als ein Drittel der ursprünglichen Menge.

J. DEWAR[1] hat die Adsorption der Holzkohle bei der tiefen Temperatur von -185^0 untersucht. Es wurde ein Stück Kohle in einem kleinen Glasballon stark erhitzt und der Ballon ausgepumpt; nachdem er mit Hilfe flüssiger Luft auf -185^0 abgekühlt war, wurde er mit einem Behälter, der das zu untersuchende Gas enthielt, verbunden. Von 1 ccm Holzkohle wurden die im folgenden angegebenen Volumina Gas (reduziert auf 0^0 und 76 cm Druck) adsorbiert:

	Bei 0^0 adsorbiertes Volumen in ccm	Bei -185^0 adsorbiertes Volumen
Wasserstoff . .	4	135
Stickstoff . . .	15	155
Sauerstoff . . .	18	230
Argon	12	175
Helium	2	15
Kohlensäure . .	21	190

Alle angeführten Gase zeigen eine sehr starke Zunahme der Adsorption bei der Abkühlung von 0^0 bis -185^0, nur Helium wird auch bei -185^0 in geringer Menge adsorbiert. Der Druck des absorbierten Gases bei der niedrigen Temperatur ist sehr gering. Man kann deshalb, wie DEWAR zeigt, mit Hilfe der Adsorption der Holzkohle außerordentlich weitgehende Vakua herstellen. Wird z. B. eine GEISSLERsche Röhre, die in einem Ansatz Holzkohle enthält, mit Wasserstoff gefüllt und der Ansatz in siedenden Wasserstoff getaucht, so wird der Druck des restierenden Wasserstoffs so gering, daß keine elektrische Entladung mehr durch die Röhre geht.[2]

Ferner läßt sich die stark überwiegende Adsorption des Sauerstoffs gegenüber dem Stickstoff bei -185^0 dazu verwenden, um die Luft mit Sauerstoff anzureichern; man kann so aus der Luft ein Gasgemenge erhalten, das 80 % Sauerstoff enthält.[3]

J. L. BAERWALD[4] hat die starke Adsorption der Kohle für verschiedene Gase bei tiefer Temperatur bestätigt, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, in welcher die Adsorption von Wasserstoff, Sauerstoff und Luft durch Holundermarkkohle angegeben ist. Die Zahlen liefern das von 1 ccm Holundermarkkohle adsorbierte Gasvolumen, auf 0^0 und 760 mm Druck reduziert.

Temperatur Celsius	+10	0	−10	−30	−50	−70	−90	−100	−110	−130	−150	−170	−185
Wasserstoff .	3	4	4	7	9	12	20	24	28	44	76	130	153
Sauerstoff .	61,7	66,7	70,0	85,0	105,0	125,0	153,3	165,0	180,0	215,0	245,0	—	—
Luft . . .	35,0	36,7	40,0	51,7	65,0	85,0	103,3	116,7	130,0	165,0	200,0	235,0	262,3

Die Adsorption des Stickstoffs war derjenigen der Luft nahe gleich.

BAERWALD zeigte ferner, daß die starke Steigerung der Adsorption mit abnehmender Temperatur nur der Kohle zukommt; denn sowohl Palladium als auch Platinasbest adsorbierten bei -175^0 nicht mehr als bei Zimmertemperatur.

[1] J. DEWAR, C. R. **139**. 261. 1904. — [2] J. DEWAR, C. R. **139** 421. 1904. — [3] J. DEWAR, Chem. News **90**. 141. 1904. — [4] J. L. BAERWALD, Dissertation. Freiburg i. B. 1906.

14. Adsorption an glatten Glasoberflächen und an Glaspulver. Während die Kohle viele Poren besitzt, in die das Gas eindringt, ist das Glas frei von solchen Poren; aber auch hier findet eine Adsorption statt. Um diese nachzuweisen, muß man hinreichend große Oberflächen verwenden. Beim gepulverten Glas wurde die Adsorption durch J. JAMIN und A. BERTRAND[1] nachgewiesen. Zu dem Zwecke wurde in einen Ballon gut getrocknetes Glaspulver gefüllt und, nachdem der Ballon ausgepumpt war, wurde das zu untersuchende Gas so lange eingelassen, bis der Druck im Ballon gleich dem äußeren Luftdruck war. Das freie Volumen des Ballons (also das ursprüngliche Volumen weniger dem Volumen des Glaspulvers) betrug 590 ccm. Hätte keine Adsorption stattgefunden, so hätte man auch 590 ccm des Gases zur Füllung bis zum Atmosphärendruck einfüllen müssen; es zeigte sich aber bei allen Gasen, daß größere Mengen eingefüllt werden mußten; und zwar mußten von Kohlensäure 645 ccm, von Luft 602 ccm, von Wasserstoff 595 ccm eingefüllt werden. Das Glaspulver hatte also 55 ccm Kohlensäure, 12 ccm Luft, 5 ccm Wasserstoff, gemessen bei der Zimmertemperatur und dem Atmosphärendruck, adsorbiert. Da über die Größe der Gesamtoberfläche des Pulvers keine Angabe vorliegt, läßt sich nicht die adsorbierte Gasmenge pro Flächeneinheit ermitteln.

Durch die eben angegebenen Versuche angeregt, teilte G. MAGNUS[2] Versuche an glatten Glasoberflächen mit, die nach einem anderen Prinzip angestellt waren. Er bestimmte den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der schwefligen Säure, die einmal in Berührung mit einer kleinen, das andere Mal in Berührung mit einer großen Oberfläche war. Die größere Oberfläche erhielt MAGNUS dadurch, daß er in das Ausdehnungsgefäß ein Bündel von 250 Glasstäben brachte, die bei 1 mm Durchmesser 250 mm Länge hatten. Der Ausdehnungskoeffizient wurde zwischen 0^0 und 100^0 bestimmt und gefunden, daß er in dem Gefäß ohne Glasstäbe 0,003822, in dem anderen 0,003896 betrug.

Der größere Wert ist dadurch bedingt, daß sich bei der Erwärmung von 0^0 bis 100^0 schweflige Säure von der Glasoberfläche losgelöst hat; aus den vorhandenen Dimensionen ergab sich, daß von 1 qmm Glasoberfläche sich 0,0008 ccm Gas abgelöst hatte. Später sind nach demselben Prinzip von P. CHAPPIUS[3] die Versuche wiederholt und auf weitere Gase ausgedehnt. CHAPPUIS fand, daß sich bei der Erwärmung von 0^0 auf 180^0 auf 1 qmm Oberfläche loslöse

von Wasserstoff . .	0,00027 ccm	von schwefliger Säure	0,00059 ccm
„ Luft	0,00035 „	„ Ammoniak . .	0,00083 „

Die Werte sind mit großen Unsicherheiten behaftet; immerhin zeigen sie, daß adsorbierte Gase auf Glaswänden vorhanden sind und daß diese sich mit wachsender Temperatur wenigstens teilweise loslösen.

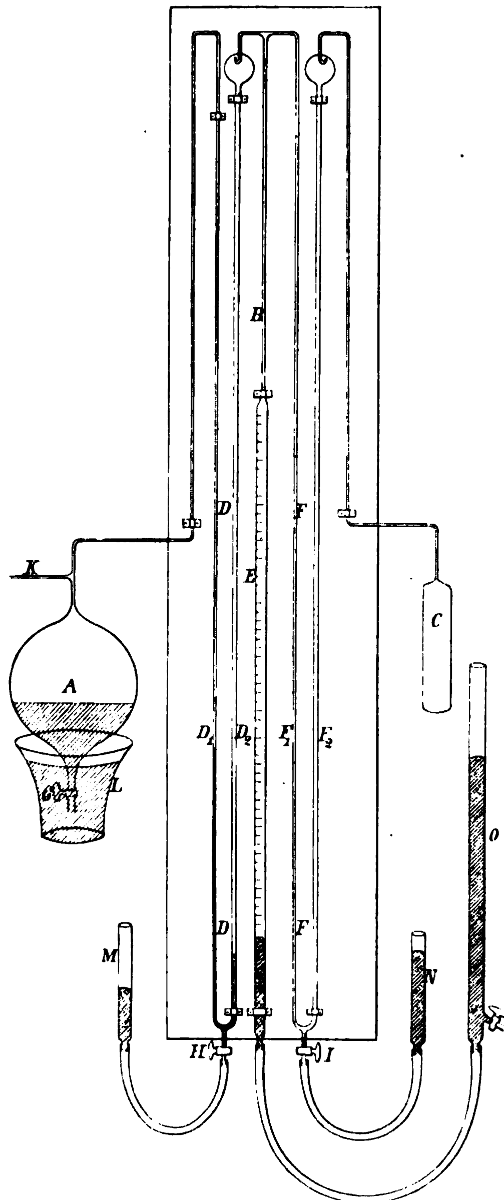
Genauere Werte lassen sich erzielen, wenn man große Glasoberflächen in einem genügend kleinen Raume verwendet. H. KAYSER untersuchte die Adsorption an sehr feinen Glasfäden, deren Radien zwischen 0,0139 mm und 0,0211 mm lagen und die zusammen eine Oberfläche von mehreren Quadratmetern umfaßten.

KAYSER konstruierte einen Apparat, der in Figur 465 abgebildet ist, und der sämtliche Hähne und Schliffe, die mit dem Gase in Berührung treten konnten, vermied und nach einem Vorschlage von HAGEN[4] durch lange U-förmige vertikale Röhren ersetzte. Der Apparat[5] besteht aus dem Gasbehälter *A*, dem Meßapparat *E* und dem Absorptionsgefäß *C*, in welchem sich die Glasfäden befanden. Die Röhren *M*, *N*, *O* enthalten Quecksilber und sind durch Schläuche mit den ent-

---

[1] J. JAMIN u. A. BERTRAND, C. R. **36**. 994. 1853. — [2] G. MAGNUS, POGG. Ann. **89**. 604. 1853. — [3] P. CHAPPUIS, WIED. Ann. **8**. 1. 671. 1879. — [4] E. BESSEL-HAGEN, WIED. Ann. **12**. 430. 1881. — [5] H. KAYSER, WIED. Ann. **14**. 450. 1881.

sprechenden Teilen verbunden. Da das Gas von A durch die Röhren, welche Quecksilber enthalten, zum Absorptionsgefäß C gelangen soll, müssen die Röhren D_2 und F_2, in denen das Gas aufsteigt, weiter sein als die Röhren D_1 und F_1, in denen das Gas nach unten geht. An das Gefäß A ist ein Seitenrohr K angebracht, das zunächst mit einer Quecksilberpumpe verbunden wird. Das Quecksilber wird zunächst in den Vertikalröhren D und F so weit gesenkt, daß dieselben unten offen waren, dann die Hähne H und J geschlossen; ebenso wurde der Hahn G des Ballons A, der unter Quecksilber stand, geschlossen. Der ganze Apparat wurde jetzt möglichst leergepumpt und gleichzeitig das Adsorptionsgefäß C, das die Glasfäden enthielt, in einem Ölbad auf 300° erwärmt. Werden dann die Hähne H und J geöffnet, so steigt das Quecksilber bis zur Barometerhöhe und schließt die Räume C, E und A voneinander ab. Dann wird der Hahn zwischen A und Pumpe (in der Zeichnung nicht vorhanden) geschlossen und an Stelle der Pumpe der Gasentwickelungsapparat angesetzt. Öffnet man dann wieder den Hahn, so füllt sich A mit Gas; nach Öffnung des Hahnes G tritt das Gas durch das Quecksilber nach außen; schließlich wird das Rohr K abgeschmolzen.



Figur 465.

Nachdem so der Apparat vollständig abgeschlossen ist, wird Gas aus A nach B gebracht, indem man H öffnet und M senkt; es steigt dann das Gas in Blasen durch D_2 nach E. Darauf wird M gehoben und H geschlossen. Die in B eingelassene Gasmasse wird jetzt durch die notwendigen Ablesungen bestimmt. Dann wird durch Öffnen von J und Senken von N das Rohr E in Verbindung mit C gesetzt; ist das Ventil bei J frei von Quecksilber, so wird J geschlossen; nach 24 Stunden wird die noch vorhandene Gasmasse bestimmt und so die in C adsorbierte Gasmasse ermittelt.

Die Versuche wurden bei 0° mit Ammoniak angestellt, das absorbierte Volumen ist nicht auf 760 mm Druck reduziert, sondern bei dem Drucke angegeben, der für den Versuch gilt.

Gefäß 1. Oberfläche[1] 7,05 qm. Länge der Fäden 60000 m.

Druck in mm	395,9	610,0	822,1	976,8
Adsorbiertes Volumen in ccm	2,95	3,88	5,11	8,16

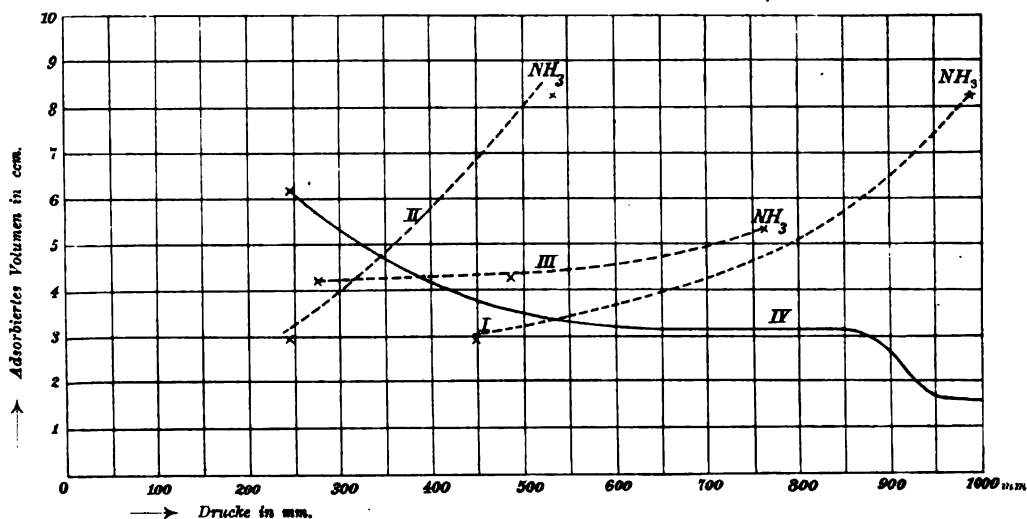
Gefäß 2. Oberfläche 12,17 qm. Länge der Fäden 95000 m.

Druck in mm	244,4	415,3	538,3
Adsorbiertes Volumen in ccm	2,95	6,98	8,26

Gefäß 3. Oberfläche 12,305 qm. Länge der Fäden 86000 m.

Druck in mm	274	482	639	760
Adsorbiertes Volumen in ccm	4,29	4,22	4,47	5,43

Die Resultate sind graphisch in Figur 466 dargestellt, wo die Kurven I, II, III sich auf die drei verschiedenen Versuche 1 bis 3 beziehen. Man sieht,



Figur 466.

daß die Kurven mit wachsendem Drucke ansteigen. Würde für die Adsorption das HENRYsche Gesetz Gültigkeit haben, so müßten die angegebenen nicht reduzierten Volumina des Gases unabhängig vom Drucke sein. Da aber die Volumina mit wachsendem Drucke zunehmen, so wird mit wachsendem Drucke eine größere Menge adsorbiert, als dem HENRYschen Gesetz entspricht. Bei der Adsorption der Kohle wurde von allen Beobachtern, auch von KAYSER, das Umgekehrte gefunden, d. h. die nicht reduzierten Volumina nehmen mit wachsendem Drucke ab. Um eine nähere Aufklärung zu erhalten, untersuchte KAYSER auch die Adsorption für gepulvertes Glas. Die Versuche zeigten, daß die adsorbierten nicht reduzierten Volumina mit wachsendem Drucke abnehmen, daß also hier das Glaspulver sich wie die Kohle verhält. Eine Versuchsreihe ist im folgenden mitgeteilt; von 487,6 g Glaspulver, aus dem gleichen Glas wie die Fäden hergestellt, wurden adsorbiert:

Druck in mm	250,5	450,1	657,6	810,4	965,6	1094,2	1249,5
Adsorbiertes Volumen in ccm (nicht reduziert)	30,23	18,78	15,38	14,82	7,25	7,45	7,21

[1] Die Oberfläche stellt die Oberfläche der Fäden vermehrt um die Oberfläche des Gefäßes dar.

Die Resultate sind durch die Kurve IV, Figur 466, wiedergegeben. Sehr auffallend ist das plötzliche Abfallen der Kurve zwischen den Drucken 810,4 mm und 965,3 mm. Eine einfache Rechnung ergibt, daß sich nach diesen Zahlen bei der Drucksteigerung von 810,4 bis 965,3 mm eine deutlich erkennbare Gasmasse losgelöst hat. Es ist dies ganz unverständlich, aber da KAYSER durch zwei Beobachtungsreihen das gleiche gefunden hat, würde die Annahme von so großen Beobachtungsfehlern, wie zur Erklärung nötig wären, nicht unbedenklich sein.

Vergleicht man die Kurven I bis IV, so ergibt sich, daß die Kurve II am steilsten ansteigt, die Kurve III verläuft fast horizontal und die Kurve IV fällt abwärts mit wachsendem Drucke. Die Ursache dieser Verschiedenheit sieht KAYSER in der verschiedenen Größe der Zwischenräume zwischen den Glasteilen. Die Glasfäden waren bei II am losesten gepackt, die Zwischenräume sind hier am größten, bei III waren die Faden stark zusammengepreßt und bei IV waren die Zwischenräume am kleinsten. Es bildet sich auf der Oberfläche des Glases eine verdichtete Gasschicht, deren Dichtigkeit an der Glaswand am größten ist und die mit wachsender Entfernung von der Wand abnimmt. Wenn der Druck, unter dem die Absorption beobachtet wird, wächst, so nimmt die mittlere Dichtigkeit und die Dicke der verdichteten Gasschicht zu. Wenn aber der Zwischenraum zwischen den Teilen des Glases klein genug ist, so wird die adsorbierte Masse schon bald die Poren ausfüllen und eine Vermehrung des Gasdruckes kann nicht mehr die Dicke, sondern nur noch die Dichtigkeit der Gasschicht vergrößern; es wird dann die adsorbierte Masse des Gases mit wachsendem Drucke schwächer wachsen, als es bei größeren Zwischenräumen der Fall ist.

Um auch für ein anderes Gas die Untersuchung auszuführen, verwendete KAYSER die schweflige Säure. Er fand hier ganz entsprechende Resultate, vor allem, daß bei Verwendung von Glasfäden die Kurve ansteigt und für Glaspulver mit wachsendem Drucke fällt.

Die Frage, wie viel Gas von der Flächeneinheit des Glases bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke adsorbiert wird, läßt sich nach den obigen Ausführungen nicht einheitlich beantworten; denn diese Menge hängt nicht allein von der Größe der adsorbierenden Fläche, sondern auch wesentlich von der Anordnung der Glasteilchen bezw. von den Zwischenräumen derselben ab.

Im Jahre 1883 teilte R. BUNSEN[1] ausgedehnte Versuchsreihen mit, die sich auf die Adsorption von Kohlensäure an blanken Glasoberflächen bezogen und die wegen der Abweichung von den Resultaten früherer Forscher eine ausgedehnte Diskussion[2] veranlaßten. BUNSEN fand, daß ein stationärer Zustand der Gasadsorption nicht nach wenigen Stunden oder Tagen, sondern nicht einmal nach mehreren Jahren eintritt, während nach den älteren Beobachtungen wenige Stunden genügten, um die Adsorption zu vollenden; ferner ergab sich, daß bei nicht zu großen Änderungen des Druckes und der Temperatur keine bemerkbare Loslösung der Kohlensäure von der Glasoberfläche eintritt und daß endlich innerhalb des Temperaturintervalles von $-0{,}8^0$ bis 23^0 eine Beschleunigung der Gasverdichtung mit wachsender Temperatur stattfand.

Es ist zunächst zu bemerken, daß die von BUNSEN benutzten Glasfäden bei den oben genannten Versuchen wohl bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, aber nicht erhitzt waren. BUNSEN trocknete später die Fäden, die zusammen

---

[1] R. BUNSEN, WIED. Ann. **20.** 545. 1883. — [2] R. BUNSEN, WIED. Ann. **22.** 145. 1884; **24.** 321. 1885; **29.** 161. 1886. — H. KAYSER, WIED. Ann. **14.** 450. 1881; **15.** 624. 1882; **21.** 495. 1884; **23.** 416. 1884. — H. KRAUSE, WIED. Ann. **36.** 923. 1889. — P. MÜHLFARTH, DRUDES Ann. **3.** 328. 1900; in dieser Arbeit ist ein ausgedehnter Literaturnachweis gegeben.

eine Oberfläche von 2,11 qm besaßen, bei verschiedenen Temperaturen und bestimmte durch ausgedehnte Versuche, wie viel Wasser die Oberfläche der Fäden festhielt, wenn sie einem Strome von trockener Luft verschiedener Temperatur ausgesetzt waren. Es ergab sich, daß die Menge des nicht im verdampfbaren Zustande zurückgehaltenen Wassers folgende war:

bei der Temperatur	23	107	215	329	415	468	503°
mg Wasser . . .	22,3	14,2	11,6	7,6	2,8	0,9	0,0

Die Versuche zeigen, daß erst bei 503° alles Wasser von der Oberfläche der Fäden verdampft war. In diesem Zustande trat bei gewöhnlicher Temperatur keine nachweisbare langsame Adsorption der Kohlensäure ein, auch nach Verlauf von 6 Tagen war noch keine Adsorption erfolgt. Die früher von BUNSEN beobachteten adsorbierten großen Mengen waren deshalb nicht von den Glasfäden, sondern von dem Wasser aufgenommen, das die Fäden bedeckte. Da es sich bei den Versuchen von KAYSER und BUNSEN um zwei ganz verschiedene Erscheinungen — Adsorption an der Glasoberfläche einerseits und Absorption durch das an der Glasoberfläche haftende Wasser andererseits — handelt, sind die Resultate gar nicht unmittelbar miteinander vergleichbar.

Über die Frage, ob an Glasfäden, die auf 500° erwärmt und deshalb frei von Wasser waren, bei Zimmertemperatur eine Adsorption von Kohlensäure stattfindet, sind noch weitere Versuche angestellt. Zunächst möge bemerkt werden, daß die BUNSENschen Versuche keinen Aufschluß darüber geben; denn BUNSEN leitete vor dem Versuche längere Zeit einen völlig getrockneten Kohlensäurestrom durch den auf 500° erhitzten Apparat, ließ dann den Apparat abkühlen und wies nach, daß keine langsame Adsorption stattfand. In der Zeit, die während der Abkühlung verstrich, konnte aber eine Adsorption an den Fäden eintreten, die nicht zur Beobachtung gelangte.[1] K. KRAUSE hat schon auf diesen Umstand hingewiesen[2] und deshalb die Anordnung der Versuche so getroffen, daß die Kohlensäure erst nach der Trocknung und Abkühlung mit den Fäden in Berührung gebracht wurde, nachdem eine Erhitzung auf 531° vorausgegangen war. Diese Versuche ergaben, daß auch im Anfang und daher überhaupt keine Adsorption an den Glasfäden stattfand. Im Gegensatz zu diesem Resultat fand P. MÜHLFARTH[3], daß Glaspulver, welches bis über 500° erhitzt und getrocknet war, von vollständig trockener Kohlensäure bei 22° adsorbierte. In einem Gefäß von 242,1 ccm Inhalt befanden sich 106,4 ccm Glaspulver; das adsorbierte Gasvolumen (reduziert auf 0° und 760 mm) ist in den folgenden Reihen neben dem Drucke, unter dem die Adsorption stattfand, angegeben:

Druck in mm	174,4	274,8	381,7	472,5	584,9	604,8
Adsorbierte Volumen in ccm	0,77	1,25	1,66	1,77	1,93	2,05

MÜHLFARTH hat die Adsorption an vollkommen trockenem Glaspulver (vorherige Erhitzung bis 500°) auch für andere Gase untersucht. Im folgenden ist eine Zusammenstellung mit den entsprechenden Drucken angegeben. Die Adsorption fand bei 0° statt; die adsorbierten Volumina sind auf 760 mm Druck reduziert:

[1] R. BUNSEN (WIED. Ann. 22. 149. 1884) bemerkt bei Versuchen, die mit dem gleichen Apparat ausgeführt wurden, daß „die Glasfäden drei bis vier Stunden, während des Füllens, Aufstellens und Erkaltens des Apparats mit Kohlensäure in Berührung gewesen waren. Um das in diesem Zeitraume von den Glasfäden adsorbierte Gasvolumen sind daher die Adsorptionen zu klein gemessen". — [2] H. KRAUSE, WIED. Ann. 36. 426. 1889. — [3] P. MÜHLFARTH, DRUDES Ann. 3. 328. 1900.

Gas	Druck in mm	Adsorbierte Volumen in ccm
Kohlensäure . . .	692,5	2,92
Schweflige Säure .	589,8	9,38
Ammoniak . . .	696,3	25,21
Stickoxydul . . .	615,8	2,09
Acetylen	704,0	1,05

Während bei ganz trockenen Glasoberflächen die Adsorption für jeden gegebenen Gasdruck schon nach wenig Stunden (zwei bis drei) vollendet ist, dauert dieselbe bei feuchten Oberflächen viel länger. Nach BUNSEN hängt die Geschwindigkeit, mit der der stationäre Zustand erreicht wird, von der Dicke der auf der Glasoberfläche vorhandenen Wasserschicht ab; je dicker diese Schicht, um so längere Zeit dauert es, bis der stationäre Zustand eintritt. Bei den ersten Versuchen BUNSENs war die Wasserschicht $10{,}5 \cdot 10^{-6}$ mm dick, und nach Verlauf von drei Jahren noch nicht das Maximum der Absorption eingetreten; bei späteren Versuchen, wo die Wasserschicht nur etwa halb so dick, nämlich $4{,}84 \cdot 10^{-6}$ mm war, war bereits nach 40 Tagen die Absorption vollendet. In dem letzten Falle wurden unter sonst gleichen Umständen in 40 Tagen 48,7 ccm Kohlensäure absorbiert, während im ersten Falle in drei Jahren nur 25,4 ccm von dem Wasser aufgenommen war. Die gesamte Erscheinung führt BUNSEN auf den wirksamen Kapillardruck zurück, der an der Glasoberfläche ein Maximum hat und von da schnell mit wachsender Entfernung von der Wand abnimmt. Der Kapillardruck ist deshalb an der Oberfläche einer Wasserschicht von $4{,}84 \cdot 10^{-6}$ mm Dicke bedeutend größer, als an der Oberfläche einer $10{,}5 \cdot 10^{-6}$ dicken Schicht.

Aber nicht allein Wasser, das auf der Glasoberfläche sich befindet, bewirkt eine Verzögerung der Adsorption der Kohlensäure, sondern auch verdichtete Luft, wie aus Versuchen von H. KAYSER[1] hervorgeht. Es wurde nach dem Trocknen der Glasfäden während 20 Stunden kalte trockene Luft und dann während 6 Stunden kalte trockene Kohlensäure über die Fäden geführt und darauf der Versuch begonnen. Es dauerte 15 Tage, bis die Adsorption vollendet war.

Ferner ist durch H. KRAUSE[2] gezeigt, daß die Menge und Geschwindigkeit der Absorption von Kohlensäure an feuchten Glasfäden von der Beschaffenheit der Glasoberfläche abhängig ist. Nach dem Vorgang von E. WARBURG und T. IHMORI[3] kochte KRAUSE die von ihm benutzten Glasfäden, die 20,86 % Kali enthielten, in Wasser, um so die Glasoberfläche kaliärmer zu machen; er untersuchte dann sowohl die frischen (nicht gekochten), als auch die gekochten Fäden. Nachdem die beiden Arten von Fäden durch Erhitzung über 500° getrocknet waren, zeigte sich, wie schon erwähnt, keine Adsorption von Kohlensäure; nach Zugabe von Wasser trat bei beiden Fadensorten Absorption der Kohlensäure ein; die gekochten kaliarmen Fäden absorbierten in 4 Tagen 0,657 ccm Kohlensäure, während die frischen Fäden in der gleichen Zeit 1,625 ccm, also mehr als das Doppelte, absorbiert hatten; bei den gekochten Fäden wurde nachgewiesen, daß nach 30 Tagen die Absorption noch nicht vollendet war.

Aus den obigen Darlegungen ergibt sich also, daß bei gasfreien, vollkommen trockenen Glasoberflächen eine Adsorption der Gase stattfindet; die Adsorption ist in wenig Stunden (zwei bis drei) vollendet; die adsorbierte Gasmasse wächst mit wachsendem Drucke[4];

[1] H. KAYSER, WIED. Ann. **23**. 419. 1884. — [2] H. KRAUSE, WIED. Ann. **36**. 923. 1889. — [3] E. WARBURG u. T. IHMORI, WIED. Ann. **27**. 481. 1886. — [4] P. MÜHLFARTH bemerkt (DRUDEs Ann. **3**. 350. 1900), daß nach seinen Versuchen für die Adsorption an Glaspulver das HENRYsche Gesetz gültig sei, da seine Versuche sich durch die Formel $\zeta = A + B \cdot p$ darstellen lassen. In dieser Formel bezeichnet ζ die adsorbierte Gasmasse, abgesehen von einem

das adsorbierte nicht reduzierte Volumen (bei dem Drucke gemessen, bei dem die Adsorption stattgefunden hat) kann mit wachsendem Drucke zu- oder abnehmen, je nach der Größe der Zwischenräume; die adsorbierte Gasmasse hängt bei dem gleichen Glase von der Größe der Zwischenräume zwischen den Glasteilen ab, sie wächst mit abnehmender Temperatur, sie ist verschieden für verschiedene Gase.

Um Glasoberflächen von verdichteten Gasen und von Wasser zu befreien, genügt nicht die weitgehendste Druckverminderung, vielmehr ist eine starke Erhitzung (etwa 500°) erforderlich.

Haben Glasoberflächen Gase oder Wasser auf ihrer Oberfläche verdichtet, so erfolgt die Adsorption eines anderen Gases bedeutend langsamer als an gasfreien trockenen Glasoberflächen und zwar um so langsamer je dicker die bereits vorhandene fremde Schicht ist.

15. Adsorption und Okklusion der Metalle. Bei den Metallen hat man zwei verschiedene Zustände unterschieden gegenüber ihrer Wirkung auf die Gase. Befindet sich das Metall in fein verteiltem Zustand, so verdichtet sich das Gas auf der Oberfläche und man hat es mit einer Adsorption zu tun; ist das Gas in die inneren molekularen Zwischenräume des Metalls eingedrungen, so spricht man von Okklusion.

Ein Beispiel von sehr kräftiger Adsorption bildet das aus Platinchlorürlösung durch Weingeist niedergeschlagene Platinpulver, Platinmohr genannt, welches nach DÖBEREINER das 250 fache Volumen des Sauerstoffs adsorbiert.

Die Okklusion der Metalle ist besonders von TH. GRAHAM[1] untersucht; es zeigte sich hierbei ein merkwürdiges Verhalten in bezug auf die Temperatur. Beim Platin zeigte sich, daß das Metall kein Gas bei gewöhnlicher Temperatur aufnahm; wurde es aber bis zur Rotglut in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt, so hatte es Wasserstoff aufgenommen. Dies okkludierte Gas wird aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgegeben, auch nicht im Vakuum; erst wenn die Temperatur bis zur Rotglut gesteigert wurde, wurde das okkludierte Gas wieder frei. Von einem Volumen des geschmiedeten Platins waren 2,2 bis 3,8 Volume Wasserstoff (reduziert auf die gewöhnliche Temperatur) okkludiert, während bei geschmolzenem Platin die okkludierte Menge viel geringer, nur etwa 0,2 Volume war.

Besonders stark ist die Fähigkeit des Palladiums für die Okklusion von Wasserstoff. Bei 100° okkludiert 1 ccm Palladium 85,6 ccm Wasserstoff auf 17,5° und 764 mm reduziert. Ist das Palladium ausgeglüht und wird dann nach der Abkühlung bei gewöhnlicher Temperatur in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht, so okkludiert es Wasserstoff, wie sich durch eine spätere Erwärmung des Palladiums und Austreten des Gases nachweisen läßt. Palladiumschwamm, durch Glühen des Cyanids erhalten, wurde in Wasserstoff auf 200° erhitzt und dann langsam abgekühlt; es hatte 686 Volume Wasserstoff aufgenommen. Für Stickstoff und Sauerstoff zeigt der Palladiumschwamm unter gleichen Bedingungen kein Absorptionsvermögen. Auch Legierungen von Palladium mit Silber okkludieren Wasserstoff.

Ferner untersuchte GRAHAM weitere Metalle, wie Silber, Gold, Kupfer, Eisen und konnte auch hier Absorption von Gasen, die in höherer Temperatur stattfand, nachweisen; so ergab sich, daß 1 Volum des Metalls folgende Volume der Gase okkludiert hatte:

---

konstanten Faktor, p den Druck, unter dem die Adsorption stattgefunden hat, endlich A und B Konstanten. Das HENRYsche Gesetz findet aber nicht seinen Ausdruck durch die MÜHLFARTHsche Formel; es muß vielmehr nach HENRY $\zeta = B \cdot p$, die Größe A in der MÜHLFARTHschen Formel also null sein.

[1] TH. GRAHAM, POGG. Ann. **129**. 588. 1866; **134**. 321. 1868.

Eisen	0,46	Wasserstoff	Silber (Draht) . . .	0,21	Wasserstoff
„	4,15	Kohlenoxyd	„ „ . . .	0,74	Sauerstoff
Gold (Draht) . . .	0,17	Wasserstoff	„ (Schwamm) . .	0,92	Wasserstoff
„ (Probiergold) .	0,44	Wasserstoff	„ „ . .	0,54	Sauerstoff

Wenn Eisen in Kohlenfeuer erhitzt wird, so besteht das absorbierte Gas ($2^2/_3$ Volumen) zu $^1/_3$ aus Wasserstoff, $^1/_2$ aus Kohlenoxyd; der Rest ist Stickstoff und Kohlensäure.

GRAHAM hat später eine neue Methode gefunden, um die Okklusion von Wasserstoff durch Metalle zu erhalten und zwar bei gewönlicher Temperatur. Er verwendete dazu den elektrischen Strom, der durch eine wässerige Lösung geht, in der das zu untersuchende Metall die negative Elektrode bildet. Es wurde so festgestellt, daß Palladium fast das 1000fache seines Volumens an Wasserstoff aufzunehmen vermag; auch Platin und Eisen lassen sich in dieser Weise mit Wasserstoff beladen, allerdings in viel geringerer Menge (vgl. Artikel „Diffusion").

16. Mosersche Bilder. L. MOSER[1] hat eine interessante Beobachtung über Bilder gemacht, welche durch Dampfatmosphären verursacht werden, die an den Oberflächen fester Körper zur Adsorption gelangen. Wenn man über eine glatte Oberfläche von Glas, Metall oder einer anderen Substanz mit einem Holzstab hinfährt, und dann die Fläche behaucht, so sieht man den von dem Holzstab gemachten Strich deutlich hervortreten. Noch deutlicher wird die Erscheinung, wenn man statt der im Hauch befindlichen Wasserdämpfe Quecksilberdämpfe verwendet und die Fläche diesen Dämpfen aussetzt.

E. WAIDELE[2] hat zuerst erkannt, daß es sich bei der genannten und bei ähnlichen sogleich zu besprechenden Erscheinungen um eine Adsorption handelt. Bei dem obigen Versuch wird durch den Holzstab die auf der glatten Oberfläche adsorbierte und verdichtete Luftschicht ganz oder teilweise an den Berührungsstellen von Oberfläche und Holz fortgenommen; die darauf folgende Behauchung läßt Wasserdampf auf der Oberfläche kondensieren, aber in verschiedener Menge je nach der verschiedenen Dicke der adsorbierten Luftschichten. Eine Konsequenz dieser Erklärung ist die experimentell leicht zu bestätigende Tatsache, daß kein Bild nach dem Behauchen entsteht, wenn man die Oberfläche unmittelbar vor dem Versuch durch mehrfaches Abwischen von der verdichteten Luftschicht befreit.

Ferner zeigte MOSER, daß, wenn man auf eine Glasplatte eine Münze oder einen geschnittenen Stein legt und einige Zeit liegen läßt, nach Fortnahme des Gegenstands durch Behauchen ein Bild desselben entsteht; diese Bilder entstehen auch schon, wenn die Münze u. s. w. nur nahe über der Platte gehalten wird, ohne sie zu berühren. Es wird in beiden Fällen eine verschiedene Änderung der verdichteten Luft je nach dem Abstand der einzelnen Teile der beiden Körper bewirkt und infolgedessen beim Behauchen eine verschiedene Kondensation an den verschiedenen Stellen verursacht. Am besten gelingt der Versuch, wenn einer der beiden Körper, Glasfläche oder Münze, vorher gereinigt wird; legt man dagegen eine frisch gereinigte Münze auf eine frisch gereinigte Platte, so zeigt sich später fast nichts von einem Bilde, weil die Dämpfe gleichmäßig kondensiert werden.

WAIDELE variierte die Versuche dahin, daß er mit künstlich erzeugten Kohlensäureatmosphären experimentierte. Um eine Oberfläche mit einer Kohlensäureatmosphäre zu versehen, wurde Kohlenpulver, das geglüht und in einem Kohlensäurestrome abgekühlt war, auf die Platte gelegt. Zunächst konnten jetzt die gleichen Versuche, wie früher, mit einer Luftatmosphäre ausgeführt werden.

[1] L. MOSER, POGG. Ann. **56.** 177. 1842; **57.** 1. 1842. — [2] E. WAIDELE, POGG. Ann. **59.** 255. 1843. Es heißt hier: „Das absorbierte Gas bildet um die Oberfläche des Körpers eine Atmosphäre, wie die atmosphärische Luft um den Erdball".

WAIDELE stellt ferner einen mit Kohlensäure versehenen Stempel nacheinander auf sechs frisch gereinigte Silberplatten; auf die beiden ersten Platten ließ er den Stempel je 30 Minuten, auf die dritte und vierte 1 Stunde, auf die fünfte und sechste 2 Stunden stehen. Die Platten wurden nach Fortnahme des Stempels sofort mit Quecksilberdämpfen behandelt. Die ersten drei Platten zeigten ein Bild des Stempels in abnehmendem Grade, die fünfte gar keins; beim Behauchen zeigte die vierte Platte nur eine schwache Spur des Bildes, die sechste nichts. Diese Resultate sind nach dem Vorigen unmittelbar verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Kohlensäureatmosphäre des Stempels mit wachsender Zeit immer schwächer wurde.

17. Wärmeentwickelung bei der Absorption und Adsorption. Bei der Absorption der Gase durch Flüssigkeiten tritt eine Wärmeentwickelung auf, die für verschiedene Kombinationen verschieden ist. Im folgenden ist zunächst eine Zusammenstellung der Resultate für die Absorption von Ammoniak in Wasser gegeben. Nach BERTHELOT[1] werden folgende Wärmemengen erzeugt, wenn 1 Molekül NH_3 von n Molekülen H_2O absorbiert wird bei 10,5°

Moleküle n Wasser auf 1 Molekül Ammoniak	Entwickelte Wärmemenge in Grammkalorien
0	0
1,00	7555
1,87	8340
3,00	8430
3,55	8500
5,77	8610
9,50	8800
∞	8820

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die produzierte Wärmemenge, die bei der Absorption von 1 Molekül NH_3 frei wird, mit der angewandten Wassermenge wächst; aber bereits, wenn $n = 9,50$ ist, ist das Maximum der Wärmeentwickelung fast erreicht. Aus der letzten der vorstehenden Zahlen ergibt sich, daß bei der Absorption von 1 g Ammoniak in viel Wasser 518,8 Grammkalorien produziert werden. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist nur gering; bei einer Temperatursteigerung von 1° C nimmt die produzierte Wärme um etwa 0,1 % ab.[2]

P. CHAPPUIS[3] hat seine Untersuchungen mit dem Eiskalorimeter angestellt und nach und nach weitere Mengen Gas absorbieren lassen. Wurden von 5 g Wasser 129,58 ccm Ammoniak absorbiert, so war die erzeugte Wärmemenge gleich 49,97 Grammkalorien, oder pro 1 ccm absorbiertes Gas 0,3857 Grammkalorien. Absorbierte dann die Lösung weitere 135,24 ccm Gas, so wurden 51,73 Grammkalorien oder pro 1 ccm absorbiertes Gas 0,3825 Grammkalorien produziert. Im folgenden ist die vollständige Tabelle angegeben, die nach dem Vorigen leicht verständlich ist.

[1] BERTHELOT, Ann. chim. phys. 5 ser. **4.** 526. 1875. — [2] Vgl. F. RÜHLEMANN, Dissertation Jena 1908. Hier sind auch weitere Resultate zusammengestellt. Reduziert man die Beobachtungen auf 20°, so ergibt sich, daß die Absorption von 1 g Ammoniak in viel Wasser (so daß weitere Verdünnungswärme unberücksichtigt bleiben kann) in Grammkalorien produziert: nach FAVRE und SILBERMANN (Ann. chim. phys. 3 ser. **32.** 412. 1853) 507,3; nach THOMSEN (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **6.** 713. 1873) 495,5; nach BERTHELOT (l. c.) 515,5; nach CHAPPUIS (WIED. Ann. **19.** 36. 1883) 499,3; nach v. STROMBECK (Journ. of the Franklin Inst. **131.** 71. 1890) 501,1; nach RÜHLEMANN (l. c.) 491,1. — [3] P. CHAPPUIS, WIED. Ann. **19.** 36. 1883.

Absorptionswärme für Wasser—Ammoniak. Gewicht des Wassers 5 g.

Absorbiertes Gasvolumen v in ccm	129,58	135,24	128,61	128,86	131,65	131,71	134,37
Erzeugte Wärmemenge in Grammkalorien für die Absorption von $v \cdot$ ccm	49,97	51,73	48,53	48,05	48,51	48,49	48,49
Erzeugte Wärmemenge für die Absorption von 1 ccm	0,3857	0,3825	0,3777	0,3729	0,3684	0,3681	0,3608

In der letzten Horizontalreihe nehmen die Werte langsam ab, d. h. je mehr Ammoniak bereits die Lösung enthält, um so geringer wird die Wärmeproduktion durch die Absorption der gleichen Ammoniakmenge. Es ist dies Resultat in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von BERTHELOT.

In gleicher Weise wie Ammoniak wurde von CHAPPUIS Wasser und schweflige Säure untersucht; je nach der ursprünglichen Konzentration lagen die Werte, welche die produzierte Wärmemenge für 1 ccm schweflige Säure angeben, zwischen 0,3634 und 0,2651 Grammkalorien.

Die durch die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten frei werdenden Wärmemengen kann man in zwei Teile zerlegen, von denen der eine Teil die Wärmemenge darstellt, die bei der Verflüssigung des Gases frei wird, der andere Teil die Wärmemenge, die bei der Mischung des verflüssigten Gases und der Flüssigkeit frei oder verbraucht wird. Wird bei der Vermischung der beiden Flüssigkeiten Wärme frei, so wird die Absorptionswärme größer als die Kondensationswärme sein. Dies ist z. B. der Fall bei der Absorption von Ammoniak durch Wasser. Hier beträgt nach v. STROMBECK[1] die Kondensationswärme für 1 g Ammoniak bei 17° 296,8 Grammkalorien, während die Absorptionswärme bei 16,6° 502,3 Grammkalorien ist. Die Differenz dieser beiden Werte, nämlich 205,5 Grammkalorien kann man als die Mischungswärme von flüssigem Ammoniak mit viel Wasser bezeichnen. Die Mischungswärme der Flüssigkeiten ändert sich mit jeder der gemischten Flüssigkeiten. RÜHLEMANN[2] hat die Absorptionswärme des Ammoniaks in Alkohol bestimmt und gefunden, daß bei der Absorption von 1 g Ammoniak in viel Alkohol 397,3 Grammkalorien erzeugt werden; hieraus folgt, daß die Mischungswärme von 1 g Ammoniak mit viel Alkohol 100,5 Grammkalorien beträgt, also um etwa 100 Grammkalorien kleiner ist, als bei entsprechender Mischung von Ammoniak mit Wasser.

Auch bei der Adsorption der Gase durch feste Körper wird Wärme erzeugt, wie schon von TH. DE SAUSSURE beobachtet wurde. Eingehende Untersuchungen stellte FAVRE[3] mit dem von ihm konstruierten Quecksilberkalorimeter über die Adsorptionswärme verschiedener Gase durch Holzkohle an. Er verglich die durch Adsorption produzierten Wärmemengen mit den Kondensationswärmen der betreffenden Gase bezw. Dämpfe und fand, daß die Adsorptionswärmen immer größer als die entsprechenden Kondensationswärmen waren. FAVRE schloß aus diesem Ergebnis, daß die Dichtigkeit der adsorbierten Gase größer sei als die der verflüssigten Gase. Später untersuchte P. CHAPPUIS[4] die Adsorption an festen Körpern in ähnlicher Weise wie die Absorption in Flüssigkeiten. Im folgenden ist eine Beobachtungsreihe angegeben in gleicher Anordnung wie oben für die

[1] v. STROMBECK, l. c. — [2] F. RÜHLEMANN, l. c. — [3] P. A. FAVRE, Ann. chim. phys. 5) 1. 209. 1874. — [4] P. CHAPPUIS, WIED. Ann. 19. 27. 1883.

Adsorptionswärme von Kohle–Ammoniak. Gewicht der Kohle 2,350 g.

Adsorbiertes Gasvolumen v in ccm	62,77	59,02	61,55	59,27	59,09	58,02	25,79
Erzeugte Wärmemenge in Grammkalorien für die Adsorption von $v \cdot$ ccm	30,82	23,54	22,07	21,03	21,45	20,24	8,55
Erzeugte Wärmemenge für die Adsorption von 1 ccm	0,4910	0,3989	0,3586	0,3701	0,3630	0,3488	0,3298

Auch hier zeigt sich, wenn auch nicht so gleichmäßig wie bei den Flüssigkeiten, daß die pro Adsorption von 1 ccm erzeugte Wärmemenge um so kleiner wird, je größere Gasmengen bereits adsorbiert sind.

Die bei der Adsorption frei werdende Wärme ist, wenn man von etwaigen chemischen Veränderungen absieht, durch die Arbeit erzeugt, welche von den Molekularkräften bei der Verdichtung der Gase an der Oberfläche der festen Körper geleistet wird. Je größer die Volumänderung ist, die das Gas bei der Adsorption erfährt, um so größer wird die zur Verdichtung nötige Arbeit und damit auch die entsprechende Wärmemenge sein. Wenn deshalb die zuerst adsorbierte Gasmenge eine größere Wärmemenge produziert als eine spätere, so wird man annehmen müssen, daß die zuerst adsorbierte Menge auch eine größere Dichtigkeitsänderung erfahren hat, eine Annahme, die durchaus gerechtfertigt erscheint.

Im Anschluß an die Versuche von FAVRE, nach welchem die Adsorptionswärme der Gase größer ist als die Kondensationswärme, kann man nach CHAPPUIS die Adsorptionswärme in zwei Teile zerlegen, nämlich 1. in die Kondensationswärme des betreffenden Gases und 2. in die durch weitere Kompression des verflüssigten Gases erzeugte Wärme. Die ad 2. genannte Wärme wird frei, wenn die Flüssigkeit mit dem festen Körper in Berührung kommt; diese Wärme nennt CHAPPUIS „Benetzungswärme". Daß bei der Benetzung von porösen und pulverförmigen Körpern durch eine Flüssigkeit eine Temperatursteigerung herbeigeführt wird, wurde schon von POUILLET[1] entdeckt. Für einige Körper ist im folgenden die eintretende Temperaturerhöhung bei der Benetzung mit Wasser nach POUILLET angegeben:

Substanz	Glas gepulvert	Backstein	Tonerde	Kohle	Baumwolle	Papier getrocknet	Wolle	Schwamm
Eingetretene Temperaturerhöhung	0,26	0,57	0,20	1,16	0,97	4,52	3,17	1,90

Aus den vorstehenden Versuchen lassen sich die produzierten Wärmemengen nicht ableiten. P. CHAPPUIS[2] bestimmte mit Hilfe des Eiskalorimeters die Benetzungswärme von Kohle und pulverförmiger Tonerde mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten; er fand:

	Benetzungswärme mit Wasser	Benetzungswärme mit Schwefelkohlenstoff
für 1 g Kohle	7,425 Grammkalorien	24,36 Grammkalorien
für 1 g Tonerde (pulverförmig) . .	2,747 „	—

[1] G. S. M. POUILLET, Ann. chim. phys. **20**. 141. 1822. — [2] P. CHAPPUIS, WIED. Ann. **19**. 33. 1883.

G. SCHWALBE[1] ermittelte die Benetzungswärme verschiedener Sandsorten und von Kieselsäure mit Wasser, indem er die produzierte Wärmemenge aus der Temperaturerhöhung und aus dem Wasserwert berechnete. Die Benetzungswärmen sind hier viel kleiner, als bei der Verwendung von Kohle und Tonerde und zwar offenbar deshalb, weil die wirksamen Oberflächen für die gleiche Gewichtsmenge sehr verschieden sind. Die Versuche von SCHWALBE bestimmen die produzierte Wassermenge bei gleicher Sandmenge für verschiedene Wassermengen:

Substanz	Wassermenge in g	Produzierte Wärmemenge für 10 g Substanz in Grammkalor.	Substanz	Wassermenge in g	Produzierte Wärmemenge für 10 g Substanz in Grammkalor.
Gewaschener Seesand . .	0,5	0,3	Ausgewasch. Ballastsand	1	0,2
	0,75	0,5		5	1,1
	1,0	0,65		10	1,4
	1,25	0,75		20	1,4
	1,5	0,8			
	2,0	0,8			
Trockener Maurersand . .	1	0,39	Kieselsäure	5	1,89
	5	1,05		10	3,60
	10	1,32		15	5,44
	15	1,52		20	6,16

Mit wachsender Wassermenge nimmt die Benetzungswärme zuerst zu und wird dann konstant, wenn die Benetzung vollendet ist; dieser Endzustand ist nach den obigen Versuchen von SCHWALBE nur für Seesand und Ballastsand erreicht; dagegen zeigen Maurersand und Kieselsäure bis zu den größten verwendeten Wassermengen noch eine deutliche Zunahme.

CHAPPUIS hat aus der oben angegebenen Benetzungswärme der Kohle mit Wasser den Druck zu berechnen versucht, mit welchem die Kompression des Wassers herbeigeführt wird. Die Benetzungswärme für 1 g Kohle beträgt 7,425 Grammkalorien, wobei 0,224 g Wasser von der Kohle aufgenommen werden. Wenn die gesamte Wärmemenge durch die Kompressionsarbeit der Molekularkräfte hervorgeht, so muß diese Arbeit der produzierten Wärme äquivalent sein.

Die Arbeit ist gleich dem Produkt aus Volumänderung und Druck. Ist der Kompressionskoeffizient des Wassers gleich β, wobei die Druckeinheit gleich einer Atmosphäre sei, so ist die Volumänderung von 0,224 ccm Wasser bei einer Druckänderung von 1 Atm. gleich $0{,}224\,\beta$.

Der Druck von einer Atmosphäre ist $1{,}0132 \cdot 10^6$ Dynen/cm². Ferner ist $\beta = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$, so daß die geleistete Arbeit für den Druckzuwachs von einer Atmosphäre gleich

$$0{,}224 \cdot 5{,}0 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}0132 \cdot 10^6 \text{ Ergs}$$

ist. Es sind aber $429 \cdot 10^6$ Ergs einer Grammkalorie äquivalent, so daß dem Druckzuwachs von einer Atmosphäre

$$\frac{0{,}224 \cdot 50 \cdot 1{,}0132}{41{,}9 \cdot 10^6} = 0{,}27 \cdot 10^{-6} \text{ Grammkalorien}$$

entsprechen. Die tatsächlich entwickelte Wärme von 7,425 Grammkalorien ist aber $27{,}5 \cdot 10^6$ mal größer, als $0{,}27 \cdot 10^{-6}$. Hieraus geht hervor, daß der bei der Benetzung wirkende Druck $27{,}5 \cdot 10^6$ Atm. betragen muß. In der obigen Rechnung ist der Kompressionskoeffizient unabhängig vom Druck angenommen;

[1] G. SCHWALBE, DRUDES Ann. **16**, 42. 1905. In dieser Arbeit eine ausführliche Literaturangabe.

in Wirklichkeit nimmt derselbe aber mit wachsendem Drucke ab. Der berechnete Druck von $27{,}5 \cdot 10^6$ Atm. stellt deshalb nur eine untere Grenze dar. Es möge nochmals betont werden, daß die Rechnung voraussetzt, daß die gesamte produzierte Wärme keinen Anteil chemischen Ursprungs hat, eine Voraussetzung, deren Richtigkeit nicht sichergestellt ist.

Da das Wasser unterhalb 4^0 bei weiterer Abkühlung sich ausdehnt, so muß es sich, wie W. THOMSON[1] nachgewiesen hat, durch Kompression abkühlen, wenn seine Anfangstemperatur unter 4^0 liegt. Die THOMSONsche Formel lautet:

$$dt = \frac{\alpha \cdot T}{E \cdot c_p \cdot \varrho} dp \quad ,$$

wo dt die Änderung der Temperatur, dp die Änderung des Druckes, α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, T die absolute Temperatur, E das mechanische Wärmeäquivalent, c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck und ϱ die Dichtigkeit der Substanz bedeutet. J. P. JOULE[2] hat in naher Übereinstimmung mit obiger Formel die Temperaturänderungen beobachtet, die Wasser bei Druckänderungen von etwa 25 Atm. zeigt und besonders nachgewiesen, daß bei $1{,}2^0$ eine Abkühlung, bei Temperaturen von 5^0 bis 40^0 dagegen Erwärmung des Wassers durch eine Drucksteigerung hervorgerufen wird.

Setzt man voraus, daß bei der Wasserbenetzung eines festen Körpers keine chemische Wirkung auftritt, und daß deshalb die Temperaturänderungen beim Benetzen nur durch Kompression entstehen, so muß bei Wasser unter 4^0 eine Abkühlung eintreten. Die Versuche sind besonders mit verschiedenen Sandsorten und Kieselsäure angestellt, weil man hier am sichersten von einer chemischen Einwirkung absehen kann. Die Ergebnisse der verschiedenen Beobachter sind nicht übereinstimmend; es scheint aber nach den Versuchen von G. SCHWALBE[3], daß tatsächlich unterhalb 4^0 die Wasserbenetzung beim Sand und bei der Kieselsäure von einer Temperaturerniedrigung begleitet ist.

[1] W. THOMSON, Phil. Mag. (4) **15**. 540. 1857; Fortschritte der Physik 1857. p. 290. — [2] J. P. JOULE, Fortschr. d. Physik 1858. p. 342. — [3] G. SCHWALBE, DRUDES Ann. **16**. 40. 1905. Am Schluß dieser Arbeit findet man eine Zusammenstellung der Literatur über die Benetzungswärme.

Sachregister.[1]

A

[1] Die Zahlen geben die Seiten an.

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

Y

Z

Zusätze und Druckfehlerverzeichnis.

Band I.

S. 85, Zeile 8 von unten lies: „besitzt" statt „benutzt".
S. 363, Anmerkung lies: „1784" statt „1874".
S. 425, Zeile 3 von unten lies: „Kegelbewegung" statt „Kugelbewegung".
S. 488, Zeile 5 von oben lies: „8 cbm; 90 Tonnen".
S. 539, unterste Zeile der Tabelle, unter E und μ lies: „$\frac{3}{E}(1-2\mu)$", statt: „$\frac{2}{E}(1+\mu)$."
S. 557, Zeile 3 von oben lies: „Elastizitätsmodul" statt „Elastizitätszahl".
S. 743: „c) Torsionsschwingungen" (klein, gesperrt, nicht fett).
S. 749: „d) Spiralen" (ebenso).
S. 793, Zeile 14 von unten lies: „SCHNEEBELI" statt „SCHNEIDER".
S. 1097, Zeile 3 von unten lies: „Wellen" statt „Schwellen".
S. 1129 unter Anm. 2 lies: „vgl. S. 1120, Anm. 3" statt „vgl. Anm. 8".
S. 1131, Zeile 12 von oben lies: „$-ds/d\tau$" statt „$-d\tau/ds$".
S. 1132, Formel 21a unter dem Bruchstrich ließ: „$1-\frac{z^2}{a^2}$" statt „$\left(1-\frac{z^2}{a^2}\right)^2$".
S. 1199 (QUINCKEs Erklärung der „BROWNschen Bewegung"): Nach neueren Untersuchungen läßt sich die BROWNsche Bewegung, wenigstens diejenige der ultramikroskopischen Metallteilchen der kolloidalen Metallösungen, in durchaus befriedigender Weise molekular-kinetisch, d. h. als Wirkung der Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle, erklären. Vgl. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. d. Phys. **21.** 756. 1906; A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. **19.** 371. 1906; TH. SVEDBERG, Studien zur Lehre von den kolloidalen Lösungen. Upsala 1907.
S. 1225, Anm. 1: BAKKER hat später (Ztschr. f. phys. Chem. **61.** 599. 1908) die hier erwähnte Ansicht mit Rücksicht auf die Beobachtungen JOHONNOTTs, nach denen die „schwarzen Flecke" der Seifenlamellen sehr verschiedene Dicke haben können, dahin abgeändert, daß auch die dünnsten von JOHONNOTT gemessenen Stellen noch eine Schicht der homogenen Flüssigkeit enthalten sollen. Danach schätzt er die Dicke der Übergangsschicht bei den Seifenlamellen auf $2\,\mu\mu$, was der Größenordnung nach mit der S. 1234 erwähnten Berechnung übereinstimmt.

Band III.[1]

S. IV, Zeile 12 von unten lies: „Methode des Eischmelzens" statt „Methode des Einschmelzens".
S. XIV, Zeile 4 von unten im Druckfehlerverzeichnis lies: „Seite 765" statt „Seite 675".
S. 160, Zeile 6 von unten lies: „Methode des Eischmelzens" statt „Methode des Einschmelzens".
S. 161, Seitenüberschrift, ebenso.
S. 180, Zeile 15 von oben, bei den Angaben nach BÈDE muß es heißen: „Die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und t°" statt „Die spezifische Wärme bei t°".
S. 872, Note 1 lies: „1877" statt „1879".
S. 873, Note 1, ebenso.
S. 874, Note 1 und Note 2, ebenso.
S. 892, Zeile 6 von unten lies: „flüssigem" statt „festem".

[1] Die im folgenden angegebenen Berichtigungen sind erst nach Ausgabe des Bandes eingegangen.

Band IV.[1]

S. 220, Zeile 20 von oben lies: „abhängig" statt „unabhängig".
S. 276, Zeile 6 von oben lies: „$c/K = n^2$, $c_1/K = 2\varepsilon$" statt: „$c/K = 2\varepsilon$, $c_1/K = n^2$".
S 276, Zeile 14 von oben lies: „imaginär" statt „reell".
S. 309, Zeile 13 von unten ist die Zahl 1879 zu tilgen.

Band V.[1]

S. 24, ist Zeile 5 und 6 zu streichen (die von CHWOLSON zitierte LAMONTsche Formel steht nicht in dessen Handb. d. Magn., sondern in dessen Handb. d. Erdmagn. S. 29).
S 30, Zeile 4 von oben lies: „das Element eines wirklichen Magneten" statt „einen wirklichen Magneten".
S. 30, Zeile 11 ist der Satz: „Ob freilich . . . andere Frage" zu streichen.
S. 426, Zeile 16 und 27 von oben lies: „Konvektion" statt „Konvention".

Band VI.[1]

S. IX, vor Zeile 1 von oben einzufügen: „Erste Gruppe".
S. IX, zwischen Zeile 10 und 11 von oben einzufügen: „Zweite Gruppe".

[1] Die im folgenden angegebenen Berichtigungen sind erst nach Ausgabe des Bandes eingegangen.



